

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ****НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ
НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ*****Н. А. Толстой и П. П. Феофилов*****I. ОСНОВЫ МЕТОДА****§ 1. Введение**

Всякая физическая система, находившаяся в равновесном состоянии под действием определённых внешних условий и переходящая при изменении последних в новое равновесное состояние, совершает этот переход за некоторое время. Изучение переходных процессов (процессов релаксации), наряду с равновесными состояниями, позволяет получать гораздо более полные сведения о строении и природе физических систем. В самом деле, когда система находится в равновесии, детали ее механизма оказываются в значительной мере «сбалансированными» и скрытыми в некоторой усреднённой картине. Напротив, если механизмы обладают различными кинетическими свойствами, то в течение переходного процесса их «баланс» может быть нарушен, что может привести в ряде случаев к отчётливому выявлению деталей этих механизмов. Поэтому естественно, что разработка методов, позволяющих изучать мгновенные неравновесные состояния физической системы в процессе релаксационного перехода представляет значительный интерес для многих областей физического исследования.

По причинам, связанным с методикой эксперимента, целесообразно подразделить многообразие физических релаксационных явлений на следующие области: а) область явлений, протекающих за время от 10^{-7} сек. и короче; мы будем для краткости называть эти явления очень быстрыми; б) область явлений, протекающих за время 10^{-1} сек. и более; мы будем называть эти явления медленными; в) область явлений, протекающих в промежуточном интервале вре-

мени, т. е. между 10^{-7} и 10^{-1} сек.; эти явления мы будем называть быстрыми.

Методика исследования очень быстрых процессов основана главным образом на изучении амплитудных и фазовых соотношений между высокочастотным синусоидальным процессом, возбуждающим систему, и ответным процессом изменения состояния системы. Следует подчеркнуть, что в случаях сколько-нибудь сложного механизма релаксирующих систем метод исследования с помощью возбуждающих синусоид приводит к едва ли преодолимой трудности при обработке экспериментальных результатов.

Исследование медленных процессов в большинстве случаев не встречает методических трудностей: оно сводится либо к визуальной регистрации показаний приборов, отмечающих переходные состояния системы в различные моменты времени, отмечаемые секундомером, либо к непрерывной записи переходных явлений с помощью самописцев, шлейфных осциллографов и т. п.

Настоящая статья посвящена вопросам методики исследования быстрых релаксационных процессов¹ (10^{-7} — 10^{-1} сек.)*. В этом интервале времени разыгрываются весьма многочисленные и важные физические явления. Достаточно указать на явления, протекающие в полупроводниках (фотопроводимость, вентильный фотоэффект, униполярная проводимость и пр.), в кристаллофосфорах (фотокатодо-, рентгено- и радиoluminesценция), в некоторых диэлектриках (релаксационная поляризация), в коллоидных растворах (явления анизотропии, наведённой внешними полями, электрофорез и пр.), в электролитах (фотоэлектрический эффект Беккереля), в твёрдых и жидких растворах (длительная флуоресценция некоторых соединений), в газах (процессы газового разряда, сопровождаемые образованием метастабильных атомов и ионов), на поверхностях (процессы испарения ионов), в механических быстро релаксирующих системах (релаксация напряжений в полимерах и др.), и так далее.

Рассматривая весьма разнообразные методы, применявшиеся для исследования релаксации подобных явлений, можно заметить в них элементы методоз, применявшихся для исследования очень быстрых и медленных релаксационных явлений. Так, например, нередко для возбуждения системы, релаксирующей в указанном интервале времени, применялись синусоидальные возбудители. То, что было сказано выше о трудности расшифровки механизма системы по виду периодической кривой, характеризующей при этом ответные мгновенные состояния системы, полностью относится, разумеется, и к области интересующих нас быстрых процессов. Однако, если в случае

*) Практически нам удалось пока охватить интервал 10^{-5} — 10^{-1} сек. для светового возбуждения и 10^{-5} — 10^{-1} сек. для электрического. См. также § 23.

очень быстрых релаксационных процессов задача исследования является сама по себе столь трудной и тонкой, что можно примириться с получением лишь весьма грубых характеристик процесса (среднего времени релаксации системы), то в случае быстрых процессов мы вправе претендовать на более детальное познание характера изучаемого релаксационного процесса. При синусоидальном режиме возбуждения внешние условия, в равновесие с которыми система должна была бы притти, меняются непрерывным образом и притом так, что характер релаксационного процесса, которым

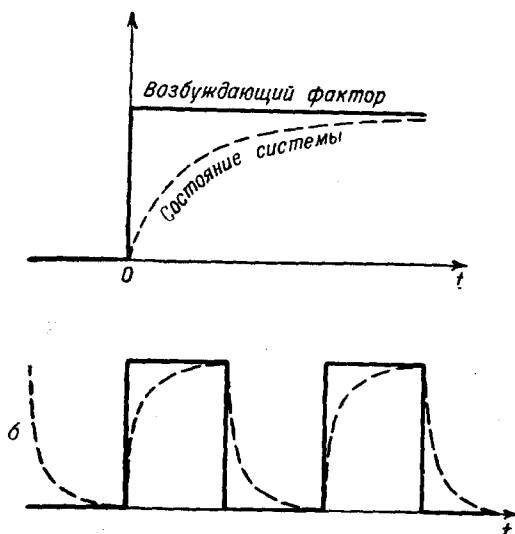


Рис. 1.

система отвечает на меняющиеся внешние условия, непрерывно изменяется и не может, по самой сути, служить отчётливой характеристикой релаксационных свойств системы. Для того чтобы выявить эти релаксационные свойства в наиболее чистом и незапутанном виде, необходимо сделать условия возбуждения как можно более простыми. Совершенно ясно, что простейшим видом возбуждения должен быть переход от одних постоянных внешних условий (условий возбуждения) к другим постоянным условиям, совершаемый мгновенно или, по крайней мере, столь быстро, что в течение времени перехода изменением состояния системы можно пренебречь. Применение такого вида возбуждения, схематически представленного на рис. 1, а, является для случая медленно устанавливающихся систем вполне тривиальным. Для быстрых релаксационных процессов целесообразно воспользоваться в качестве возбуждающего фактора периодическими прямоугольными импульсами (П-импульсами) (рис. 1, б). Тогда, при достаточно большой частоте повторения П-импульсов, релаксационная картина может изучаться, при применении надлежащей методики, как статическая. Это, разумеется, относится лишь к случаю воспроизводимых процессов, т. е. таких, которые могут быть тождественно повторены неопределённое число раз. Ясно, что такие процессы, как взрывы, большинство химических реакций и т. п., должны быть в этом смысле исключены из рассмотрения.

Возбуждающие П-импульсы могут быть получены разнообразными способами, многие из которых основаны на использовании весьма удобных средств, которыми располагает современная техника физического эксперимента. Более подробно об этом будет сказано в разделе, посвящённом частным методикам.

Изучение самого релаксационного процесса (как прямого, так и возвратного), возбуждаемого П-импульсами, целесообразнее всего производить с помощью катодного осциллографа, на экране которого кривая, изображающая релаксационный процесс, при достаточной частоте П-импульсов, исключающей мелькания, представляется глазу в виде статической картины. Использование катодного осциллографа предполагает, разумеется, преобразование изучаемого релаксационного процесса в адекватный электрический процесс. Такое преобразование (необходимое, конечно, лишь в том случае, если изучаемый процесс не является сам по себе электрическим) может быть осуществлено главным образом фотоэлектрическими методами. Методические подробности будут также изложены в разделе, посвящённом специальным методикам. Получив на экране осциллографа кривую, изображающую ход изучаемого релаксационного процесса во времени, мы подходим к нашей основной задаче — к изучению закона релаксационного процесса и параметров этого закона. Получение на экране осциллографа кривой изучаемого процесса в «натуральном» виде, т. е. в координатах «явление — время», связано с линейностью развёртки электронного луча осциллографа. Однако, кривые, изображающие интересные нас быстрые релаксационные процессы, будут в большинстве случаев иметь вид весьма неблагоприятный для решения поставленной основной задачи. Действительно, при изображении кривых в линейном масштабе времени основная часть кривой, отображающая большую часть всего релаксационного процесса, занимает относительно очень малую часть на оси времени и представляется поэтому в виде почти вертикальной ветви. Напротив, последние стадии кривой, отображающие асимптотическое стремление системы к стационарному состоянию, стадии, в течение которых разыгрывается лишь незначительная, остаточная часть общего процесса, оказываются незаслуженно сильно растянутыми развёрткой (рис. 2). Можно вообще утверждать, что линейный масштаб времени чужд специфическому характеру релаксационных процессов. Гораздо целесообразнее воспользоваться не линейным, а таким «функциональным» мас-

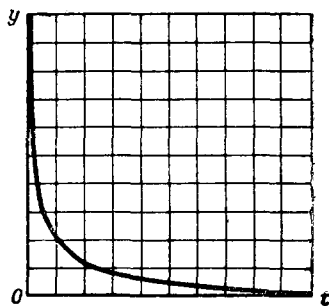


Рис. 2.

штабом времени, при котором вначале «время» течёт быстро (развёртка производится с большой скоростью), а затем постепенно замедляет свой ход (скорость развёртки асимптотически стремится к нулю). При этом крутизна кривой на экране осциллографа будет меняться уже в значительно меньших пределах. Очевидно, что в качестве механизма, осуществляющего подобную функциональную развёртку, может быть, например, использован некоторый, заранее известный релаксационный процесс электрического характера или такой процесс, который может быть превращён в электрический. Изучение неизвестных релаксационных процессов в асимптотических координатах времени, создаваемых заранее известными релаксационными процессами (или процессами, имитирующими релаксационные), имеет чрезвычайно большие выгоды и приводит к двум основным методам решения указанной выше основной задачи, а именно: 1) методу спрямления и 2) методу парциальных времён.

§ 2. Метод спрямления

Пусть вид закона изучаемого релаксационного процесса известен а priori с точностью до одного или нескольких параметров, определение которых и составляет основную задачу. Тогда для развёртки естественно использовать тот же закон, параметры которого могут быть произвольно изменяемы непрерывным образом. Очевидно, что при надлежащем подборе параметров закона развёртки (когда они становятся равными соответствующим параметрам закона изучаемого процесса) кривая на экране осциллографа выродится в прямую линию. Измерив значения параметров, дающих «спрямление», и подставляя их в формулу, выражающую закон процесса, мы полностью решаем основную задачу. Заметим, что наклон прямой на экране, определяемый масштабами по обеим осям, не играет никакой роли при этих измерениях; важен лишь сам факт спрямления. Отклонения какой-либо линии на экране осциллографа от прямизны визуально легко опознаются, что позволяет проводить подобного рода измерения с достаточной точностью. С другой стороны, если при этих измерениях оказывается, что ни при каких значениях параметров развёртки не удаётся получить прямой линии, то это свидетельствует о том, что предполагавшийся а priori известным закон процесса на самом деле не имеет места. Ясно, что проверка выполнимости предполагаемого закона и установление отклонения от него во многих случаях являются весьма важными.

В чрезвычайно большом числе случаев релаксационные процессы следуют простейшему экспоненциальному закону

$$y = y_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{для нарастания}) \quad (1)$$

или

$$y = y_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{для спада}), \quad (1')$$

соответствующему тому условию, что скорость приближения к состоянию равновесия ($-dy/dt$) пропорциональна степени удалённости системы от этого состояния (y). Этому условию удовлетворяют спонтанные и некоторые другие процессы, следующие уравнению

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{\tau} y.$$

Экспоненциальная развёртка

$$x = x_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{прямой ход}), \quad (2)$$

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{обратный ход}), \quad (2')$$

спрямляющая подобные процессы, может быть осуществлена весьма простым и удобным способом, который мы изложим с некоторыми подробностями ввиду того, что, как будет видно из дальнейшего, этот вид развёртки может быть с успехом использован при изучении не только экспоненциальных, но и вообще любых релаксационных процессов.

Для получения экспоненциальной развёртки мы используем процесс зарядки конденсатора C от источника постоянного напряжения V_0 по схеме рис. 3 и процесс разрядки этого конденсатора через сопротивление $R = R_1 + R_2$ после внезапного прекращения подачи напряжения. Для того чтобы процессы зарядки и разрядки периодически повторялись, схема питается П-импульсами напряжения. Эти импульсы, синхронные с П-импульсами, возбуждающими изучаемую релаксационную систему. Если изучаемая система возбуждается электрическими П-импульсами, то целесообразнее всего, разумеется, использовать их и для питания развёртки, при условии что мощность исходных П-импульсов достаточно велика для того, чтобы потребляющие устройства не влияли друг на друга и не изменяли формы импульсов. (Иногда, во избежание последнего, приходится пользоваться разделительными ламповыми схемами.) Соединив ёмкость C с горизонтальными пластинами осциллографа через надлежащий усилитель, мы получаем развёртку электронного луча в горизонтальном направлении по экспоненциальному закону, причём во время процесса зарядки конденсатора луч движется в одном направлении (например, слева направо), а при разрядке — в противоположном направлении (справа налево).

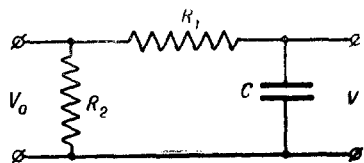


Рис. 3. Схема для получения экспоненциальной развёртки.

Абсцисса электронного луча следует уравнениям

$$x = x_0 (1 - e^{-t/RC}) \quad \text{— (зарядка),} \quad (3)$$

$$x = x_0 e^{-t/RC} \quad \text{— (разрядка),} \quad (3')$$

выражающим, как известно, изменение напряжения на емкости C в условиях схемы рис. 3. Если изучаемый процесс экспоненциален и следует уравнениям (1) и (1'), то, при условии указанной синхронизации развёртки с процессом, процесс (1) будет развёртываться процессом (3), а процесс (1') — процессом (3') и траектория

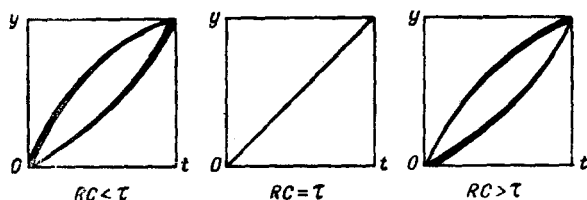


Рис. 4. Экспоненциальная развёртка экспоненциального процесса.

электронного луча на экране осциллографа будет представлять собой петлю, подобную изображенной на рис. 4. Нетрудно видеть, что ветви, образующие петлю, будут представлять собой параболы:

$$1 - \frac{y}{y_0} = \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{RC/\tau} \quad (4)$$

и

$$\frac{y}{y_0} = \left(\frac{x}{x_0}\right)^{RC/\tau} \quad (4')$$

При $RC = \tau$ параболические ветви петли вырождаются в два сливающиеся друг с другом отрезка прямых. Таким образом, при измерении постоянной времени τ экспоненциальных релаксационных процессов мы можем пользоваться не только критерием спрямления, но и ещё более чувствительным критерием исчезновения петли. Точность определения τ , как показывает опыт, может при благоприятных условиях достигать 1%. Если градуировать ёмкость C в фарадах, а сопротивление R в омах, то величина RC , соответствующая спрямлению, даёт нам τ непосредственно в секундах.

Разнообразие элементов, входящих в схемы (в том числе и нелинейных, например сложных электронных ламп), которыми располагает радиотехника, позволяет осуществить и более сложные функциональные развёртки, которые могли бы найти применение при анализе более сложных кривых релаксации. В качестве примера можно

указать на гиперболическую развёртку (рис. 5), спрямляющую гиперболы вида

$$y = \frac{y_0}{1 + at}. \quad (5)$$

Сопротивление r периодически меняется по линейному закону со временем от 0 до r_2 за период времени t_0 , равный периоду возбуждающего П-импульса. Очевидно, что напряжение на сопротивлении r_1 будет в такой схеме меняться по закону

$$V = \frac{V_0}{1 + \frac{r_2}{r_1} t}. \quad (6)$$

Меняя r_1 , мы можем располагаться параметром, характеризующим крутизну гиперболы.

Для получения функциональной развёртки, спрямляющей квадратичную гиперболу вида

$$y = \frac{y_0}{(1 + at)^2}, \quad (7)$$

можно воспользоваться, например, одним из следующих приёмов:

- 1) электрическое дифференцирование развёртывающей кривой (5), превращающее её в кривую типа (7);
- 2) электрическое интегрирование изучаемой кривой вида (7), превращающее её в кривую (5);
- 3) возведение развёртывающей кривой (5) в квадрат с помощью смесительной радиолампы, способной перемножать мгновенные значения сигналов, подаваемых на её сетки;
- 4) удвоение схемы, изображённой на рис. 5, при котором вместо напряжения V_0 подаётся напряжение, меняющееся по закону (6).

Другим примером может служить биэкспоненциальная развёртка, способная спрямлять процессы, представляющие собой наложение двух экспоненциальных процессов:

$$y = \frac{y_0}{A+B} (Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}). \quad (8)$$

Схема такой развёртки, по существу, представляет собой удвоенную схему рис. 3 и может быть осуществлена так, как показано

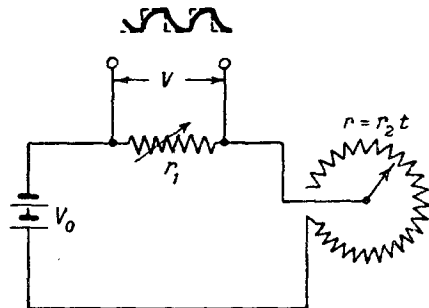
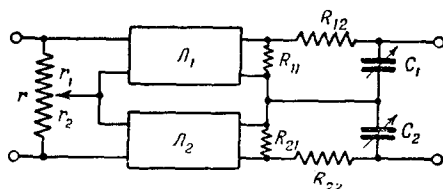


Рис. 5. Схема для получения гиперболической развёртки.



L_1, L_2 - разделительные лампы

$$R_{11} + R_{12} = R_1, \quad R_{21} + R_{22} = R_2$$

Рис. 6. Схема для получения биэкспоненциальной развёртки.

на рис. 6. Величины R_1C_1 и R_2C_2 определяют постоянные времени соответственно τ_1 и τ_2 , а отношение постоянных A и B , определяющее относительный вес каждой из экспонент, даётся отношением сопротивлений r_1 и r_2 . Для спрямления с помощью такой схемы нужно, очевидно, подобрать три параметра.

В ряде случаев может оказаться целесообразным использование в качестве разверток не «электротехнических процессов», а более сложных физических процессов релаксации, параметры которых могут изменяться под воздействием внешних условий (температуры, силы возбуждения и т. п.), например, процессов релаксации люминесценции, фотопроводимости и т. д. Применения «физических» разверток могут быть выгодными при изучении процессов релаксации в родственных системах.

§ 3. Метод парциальных времён

Поскольку, как показывает опыт, законы релаксации могут иметь весьма разнообразный характер, построение сложных функциональных разверток для каждого случая является, вообще говоря, делом достаточно сложным и не всегда практически оправданным. Покажем, что, изменяя подход к решению основной задачи, можно, ограничиваясь простой экспоненциальной разверткой, достичь её полного решения иным, достаточно простым, методом. Будем различать два случая: а) закон релаксации известен с точностью до искомого параметра и б) закон релаксации полностью неизвестен и решением основной задачи является построение эмпирической кривой в виде графика или таблицы.

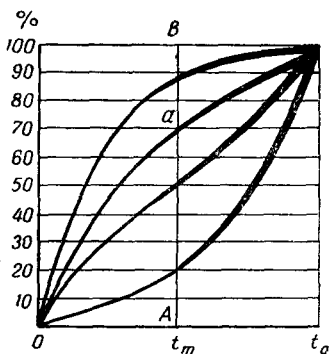


Рис. 7. Кривая нарастания в экспоненциальной развертке при различных τ . Кривые спада опущены.

а) «Время полужизни». Очевидно, что для нахождения неизвестного параметра p закона релаксации известного нам вида $F(p, t)$ (мы считаем здесь, что имеется лишь один неизвестный параметр) достаточно найти частное значение функции F в некоторый момент времени или найти время, соответствующее некоторому заданному мгновенному значению функции F . Из найденного частного значения мы всегда можем определить искомый параметр p , чем и исчерпывается задача.

Покажем, каким образом эта задача может быть решена экспериментально с помощью экспоненциальной развертки. Поместим концы изучаемой ветви петли (т. е. ветви, которая соответствует

кривой нарастания или кривой спадания процесса) в накрест лежащие углы прямоугольника, выделенного на масштабной сетке, покрывающей экран осциллографа (рис. 7). При изменении параметра развёртки $\tau = RC$ форма кривой будет изменяться и кривая будет пересекать вертикальную прямую AB , делящую прямоугольник пополам, на различной высоте. Заставим кривую проходить через центр прямоугольника, т. е. пересекать медиальную линию AB на середине её высоты. Тогда, если вертикальный масштаб линейен и без искажений отображает мгновенные состояния релаксирующей системы или, что то же, мгновенные значения функции $F(p, t)$ (которую мы нормировали к высоте прямоугольника AB), то мгновенное значение функции в этой точке

$$F(p, t_m) = \frac{F(p, t_0)}{2} \approx \frac{F(p, \infty)}{2}, \quad (9)$$

где t_0 — продолжительность возбуждающего Π -импульса [мы считаем здесь, что за это время кривая $F(p, t)$ практически достигает своего стационарного значения $F(p, \infty)$], а t_m — время, в течение которого кривая нарастает до половины своего максимального значения. Очевидно, что t_m равно времени, в течение которого электронный луч, движущийся слева направо по экспоненциальному закону, проходит первую половину своего пути. Это время равно (в том случае, если развёртывающий луч за время t_0 практически достигает максимального отклонения, т. е. если $t_0 \gg t_1$)

$$t_m = \tau \ln 2. \quad (10)$$

Таким образом,

$$F(p, \infty) = 2F(p, \tau \ln 2). \quad (11)$$

Из этого уравнения мы находим искомый параметр p . Для процесса затухания, происходящего по закону $f(q, t)$, мы получаем совершенно аналогичным образом уравнение

$$f(q, 0) = 2f(q, \tau \ln 2), \quad (12)$$

из которого находится искомый параметр q .

Физический смысл времени t_m очевиден: это просто «время полужизни» изучаемого процесса. Ясно, что в ряде случаев значение этой характеристики процесса может представлять интерес даже тогда, когда закон изучаемого процесса полностью неизвестен.

Вышеизложенное относится к простому предельному случаю, когда за время t_0 как изучаемые процессы нарастания и спахания, так и процессы развёртки практически доходят до конца (что соответствует полной остановке луча в углах прямоугольника). Общий случай, учитывающий неполноту релаксации, будет рассматриваться ниже.

б) **П а р ц и а л ь н ы е в р е м е н а.** Пусть вид закона, характеризующего релаксационную кривую, нам полностью неизвестен. Тогда, как мы говорили выше, решением основной задачи является

построение изучаемой кривой в виде графика или таблицы. Иначе говоря, мы должны указать ряд частных значений ординаты кривой, соответствующих определённым моментам времени. Казалось бы, для этой цели достаточно получить кривую релаксации в натуральном масштабе и, воспользовавшись координатной сеткой (либо на самом экране осциллографа, либо после фотографирования кривой), определить значения ординаты в различные моменты времени. При такой постановке задачи мы можем, в сущности, ответить лишь на вопрос о том, каковы значения ординаты кривой в различные моменты времени, взятые через равные интервалы, причём наименьшая практически возможная величина последних, вообще говоря, недостаточна для разрешения во времени начальной части кривой (ибо, как мы уже указывали выше, достаточно быстрые релаксационные кривые отличаются весьма крутым начальным спадом) и излишне мала для конечных частей кривой. Таким образом, взяв за основу равномерную шкалу времени, мы получаем невыгодную и неестественную шкалу для изучения релаксационного процесса.

Совершенно иное получится, если мы и в этом случае, когда надо определить эмпирическую кривую «по точкам», воспользуемся экспоненциальной развёрткой. Действительно, меняя по произволу параметр развёртывающей экспоненты τ , мы можем, оставляя амплитуду развёртки неизменной, увеличивать по произволу «разрешающую силу» начальных стадий развёртки, отвечающих наиболее быстрым начальным стадиям процесса. Метод решения нашей задачи при этом оказывается следующим: добьёмся того, чтобы кривая изучаемого процесса в экспоненциальной развёртке шла из одного угла прямоугольника (определяемого прозрачной масштабной сеткой на экране осциллографа) в другой накрестлежащий угол, и будем, меняя параметр развёртки τ , заставлять изучаемую кривую проходить через различные точки вертикальной прямой AB , делящей прямоугольник пополам (рис. 7). Очевидно, что если кривая проходит, например, через точку a , находящуюся на 70% общей высоты медиальной прямой AB , то это значит, что за время $t_m = \tau \ln 2$ ордината, выражающая состояние системы, достигает 70% своего максимального значения. Составив таблицу значений параметров τ или величин t_m (которые мы назовём *парциальными временами*), отвечающих набору заданных изменений ординаты изучаемой кривой, мы можем считать поставленную задачу решённой. Значения ординат нашей кривой естественнее всего выбирать через равные интервалы; если взять в качестве интервала 5%, то измеренная кривая может быть построена по 20 точкам, что, разумеется, практически совершенно достаточно. Следует подчеркнуть, что при этом способе получения релаксационного процесса мы исходим из подразделения самого физического процесса на равные этапы,

что, очевидно, гораздо естественнее, чем такое же подразделение времени.

в) Определение положения максимумов и минимумов. Как мы увидим ниже, релаксационные кривые в некоторых случаях обладают аномальными особенностями, в частности имеют максимумы и минимумы. Если эти экстремумы достигаются в самом начале процесса, то определение времени достижения экстремума представляет те же, указанные выше, трудности, которые вообще встречаются при изучении начальных стадий релаксационных процессов. Использование метода парциальных времён позволяет в этом случае произвести определение положения экстремума с большой точностью. В самом деле, подбирая τ развёртки таким, чтобы экстремум оказался на медиальной прямой (см., например, рис. 8), мы непосредственно определяем по формуле (10) парциальное время экстремума.

§ 4. Сегментный режим

Практически мы часто сталкиваемся со случаем, когда за время одного П-импульса (t_0) изучаемый процесс или развёртывающая его экспонента не успевают достигнуть стационарного значения. (Увеличение t_0 , позволяющее охватывать большую часть изучаемой кривой, ограничивается двумя обстоятельствами: во-первых, необходимо воспроизводить процесс релаксации достаточно часто для того, чтобы кривая на экране осциллографа не мелькала; во-вторых, в большинстве случаев увеличение длительности П-импульса сопровождается увеличением времени нарастания и спадания импульса, иначе говоря, уменьшением крутизны его фронта, что ведёт к искажениям в определении начальных стадий процесса.) Рассмотрим особенности, вносимые работой в условиях отсутствия полной релаксации или, как мы будем говорить, в условиях сегментного режима.

а) Сегментирование развёртывающих экспонент. Пусть электронный луч развёртывается вдоль оси X по закону

$$x = x_0 e^{-t/\tau}. \quad (13)$$

При $t = 0$ координата луча равна x_0 , а при $t = t_0$ $x = x_0 e^{-t_0/\tau}$, иначе говоря, луч пробегает расстояние $\Delta x = x_0 (1 - e^{-t_0/\tau})$. Половину этого расстояния $\Delta x/2$ луч пробегает за время t_m . При этом его координата равна $x_0 - \frac{\Delta x}{2} = x_0 e^{-t_m/\tau}$.

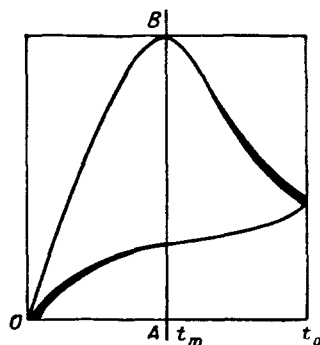


Рис. 8. Определение парциального времени экстремума путём перемещения экстремума на медиальную линию.

Отсюда мы получаем

$$t_m = \tau \ln \frac{2}{1 + e^{-t_0/\tau}}. \quad (14)$$

Для обратного хода развёртки, происходящего по закону $x = x_0(1 - e^{-t/\tau}) + x_0 e^{-t_0/\tau}$, будет, разумеется, справедливо то же самое.

Формула (14) является обобщением формулы (10). Очевидно, что при $t_0 \gg \tau$ (14) переходит в (10). Формулой (14) обычно приходится пользоваться при определении конечных стадий релаксационных кривых в методе парциальных времён.

Для вычисления поправочного множителя в формуле (14) необходимо знать величину t_0 , т. е. длительность П-импульса. Можно указать другой, более удобный, способ введения поправки, основанный на определении величины сегментирования экспоненциальной развёртки. Действительно, нетрудно показать, что если τ развёртки берётся достаточно большим для того, чтобы амплитуда развёртки уменьшилась в b раз (что легко определить на экране осциллографа, переключая RC-контур на заведомо быструю несегментируемую развёртку), то величина t_m определится из простой формулы

$$t_m = \tau \ln(1 + b). \quad (15)$$

б) Сегментирование изучаемых кривых. Если за время t_0 ветвь нарастания изучаемого процесса не успевает достигнуть насыщения, а

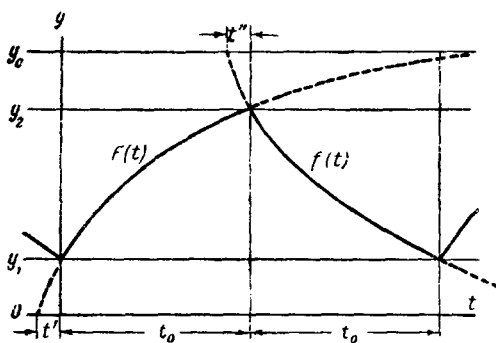


Рис. 9. Сегментирование кривых.

и спадать до величины y_1 . (Мы считаем, что значение, соответствующее полному насыщению, равно y_0 , а значение, отвечающее полной релаксации, равно 0. См. рис. 9.)

Если релаксация системы однозначна (см. § 5 в), то получающиеся «сегменты» являются кусками кривых, которые получились бы в режиме полного насыщения и полной релаксации, и можно считать, что наблюдаемый сегмент кривой нарастания $F(t)$ есть

дстигнуть насыщения, а ветвь затухания — полной релаксации, то после установления режима в результате многократного повторения П-образного возбуждения нарастание будет происходить от некоторого постоянного значения y_1 до другого постоянного значения y_2 ; соответственно кривая затухания будет начинаться со значения y_2 .

часть полной кривой, начинающейся в некоторой точке ($y = 0$), отстоящей от точки $t = 0$ на интервал времени t' (рис. 9). Точно так же наблюдаемый сегмент кривой затухания $f(t)$ может быть продолжен до точки $y = y_0$, соответствующей полному насыщению и отстоящей от точки t_0 на интервал времени t'' . Условием сращивания сегментов нарастания и затухания будет, очевидно, условие:

$$F(t') = f(t'' + t_0),$$

$$F(t' + t_0) = f(t'').$$

Решив эту систему уравнений, мы получим времена t' и t'' как функции t_0 и параметра a , от которого зависят функции $F(t)$ и $f(t)$. Уравнения наблюдаемых сегментов имеют, очевидно, вид:

$$y = F(a, t + t') \quad \text{— нарастание}$$

и

$$y = f(a, t + t'') \quad \text{— затухание,}$$

где t в первом уравнении отсчитывается от нуля, а во втором — от t_0 . Определив «время полужизни» сегментов, мы можем из уравнений

$$2F(a, t_m + t') = F(t') + F(t_0 + t') \quad (16),$$

и

$$2f(a, t_m + t'') = f(a, t'') + f(a, t_0 + t'')$$

найти искомый параметр a .

Этот, вообще говоря, довольно громоздкий способ определения полной кривой по её сегменту применим, разумеется, лишь в том случае, когда характер кривых известен а priori с точностью до параметра (при этом предполагается, что релаксация однозначна). Следует, кроме того, иметь в виду, что решение уравнений может оказаться весьма затруднительным.

Практически, однако, в большинстве случаев значительно удобнее воспользоваться тем или иным экспериментальным приёмом, позволяющим определить положение наблюдаемого сегмента относительно стационарных состояний, соответствующих отсутствию возбуждения и возбуждающему действию постоянной величины. Для этого достаточно, не нарушая течения исследуемого процесса, имитировать на короткое время состояние полной релаксации, достигаемое системой спустя большее или меньшее время после прекращения возбуждения. От этого «нулевого» уровня мы можем затем отсчитывать положения концов наблюдаемого сегмента и положение уровня, соответствующего полному возбуждению (рис. 10). В случае, если релаксация системы однозначна, в чём, как будет показано ниже, можно специально убедиться, мы будем точно знать, какой части полной

кривой релаксации соответствует наблюдаемый сегмент. Некоторые способы практического осуществления устройств, имитирующих состояние полной релаксации, будут описаны ниже.

Определив форму изучаемого сегмента и найдя его положение относительно уровней полного возбуждения и полной релаксации, мы можем экстраполировать найденный закон релаксации на всю релаксационную кривую только в том случае, если релаксация

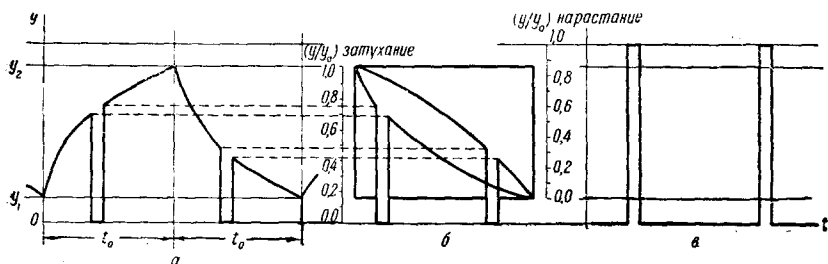


Рис. 10. Отметки нулевого уровня на сегментированных кривых.

однозначна. В противном случае сегмент кривой затухания не может быть продолжен до уровня полного насыщения, а сегмент кривой нарастания не может быть продолжен до уровня полной релаксации. При этом наблюдаемый сегмент не является частью полной кривой релаксации, а представляет самостоятельный процесс, определяемый конкретным видом предшествующего (обратного) сегмента или, в конечном счёте, режимом сегментирования, т. е. величиной t_0 и амплитудой возбуждающего импульса. Варьируя эти величины, мы можем заставлять изучаемые сегменты начинаться в одной и той же точке, т. е. исходить из одного и того же мгновенного состояния, и следить за тем, будут ли эти сегменты тождественными или различными. При этом мы будем, очевидно, сравнивать поведение систем, пришедших к данному состоянию с различной предисторией. В случае неизменной тождественности получающихся сегментов мы имеем дело с системой, релаксация которой однозначна; если мы обнаружим хотя бы в одном случае различие этих сегментов, то это будет указывать на неоднозначность релаксации системы (см. § 5 в).

Практически нередко встречается случай, когда одна из ветвей процесса (чаще всего нарастание) при всех условиях опыта достигает за время t_0 стационарного значения, а другая ветвь сегментируется. Нетрудно понять, что в этом случае границы второй ветви кривой определяются вполне точно: кривая идёт «от начала» и обрывается на некотором расстоянии от конца, которое определяется с помощью вышеуказанного устройства.

§ 5. Феноменологическая характеристика релаксационного процесса

Весьма часто, приступая к изучению релаксационных свойств физического объекта, мы не имеем ясного представления о механизме, управляющем поведением объекта. Тогда, изучая релаксационный процесс, мы ставим задачей не уточнение деталей известного механизма и не получение количественных данных, касающихся последнего, а пытаемся определить основной качественный характер этого механизма. Для этой цели существенно уметь указать с самого начала на основные феноменологические черты релаксационного процесса, введя некоторые характеристики релаксации, не зависящие от каких-либо гипотез о механизме изучаемого объекта. Изучив с этих точек зрения физический объект, мы сужаем поле выбора гипотез о природе объекта. Укажем на ряд таких априорных характеристик релаксационного процесса. Многие из них, разумеется, вполне очевидны.

а) **Монотонность.** В некоторых случаях кривая нарастания или кривая затухания могут оказаться немонотонными. Так, например (см. § 9), яркость жёлтой полосы свечения некоторых кристаллофосфоров типа $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ достигает в процессе разгорания величины, в несколько раз превышающей стационарное значение яркости (рис. 25, б).

Аналогичные особенности встречаются в процессе нарастания фото-эдс некоторых фотоэлементов и в процессе высвечивания некоторых линий при релаксации свечения неона (рис. 36, б). Эти особенности наглядно иллюстрируют соображения, приведённые в самом начале этой статьи. Разумеется, для того чтобы отметить эти особенности, нет необходимости использовать экспоненциальную развёртку; однако если желательно определить положение максимума или минимума на изучаемой кривой, то экспоненциальная развёртка, как было указано в § 3 в, позволяет осуществить это весьма простым способом.

Наряду с явлениями немонотонности хода самой кривой релаксации можно отметить особенности, заключающиеся в немонотонном изменении производной. Примером такого процесса может служить затухание некоторых кристаллофосфоров. Эта особенность, как и предыдущая, выразительно указывает на наличие по крайней мере двух различных, одновременно действующих механизмов, лежащих в основе системы и управляющих её кинетикой.

б) **Симметричность.** Если кривая спада $f(t)$ может быть выражена через кривую нарастания $F(t)$ по формуле

$$f(t) = 1 - F(t)$$

(считая, что обе функции нормированы к единице), то петля на экране осциллографа будет обладать следующим свойством:

при любом τ развёртки ветви петли будут пересекать медиальную прямую на равных расстояниях от центра (рис. 11). Факт выполнения этого условия, иначе говоря, выполнения критерия симметричности, может быть установлен чрезвычайно быстро без подробного изучения кривых. Проверка симметричности изучаемых

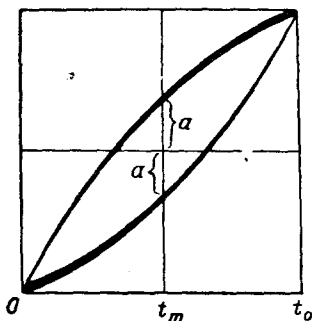


Рис. 11.

кривых может служить в ряде случаев для выбора между гипотетическими механизмами процесса. Так, например, если гипотетический механизм предполагает сосуществование нескольких (быть может и очень многих) независимых симметричных экспоненциальных процессов (т. е. процессов типа $a_n e^{-t/\tau_n}$ для спада и $a_n (1 - e^{-t/\tau_n})$ для нарастания), то суммарные кривые спада и нарастания должны быть симметричными. Напротив, кривые могут быть несимметричными в том случае, когда в основу их кладётся гипотетический механизм,

предполагающий существование одного даже относительно простого процесса. Так, например, яркость свечения в процессе затухания и разгорания фосфоресценции, следующей простейшему бимолекулярному механизму рекомбинации без участия уровней прилипания, должна была бы меняться по несимметричным законам:

$$I \sim \frac{1}{(1+at)^2} \text{ — затухание,} \quad (17)$$

$$I \sim \text{th}^2(at) \text{ — разгорание.} \quad (18)$$

Заметим, что формула (18) приводит к кривой с немонотонно меняющейся производной (вначале крутизна кривой разгорания возрастает, а затем падает).

в) Однозначность релаксации. Вид кривой релаксации зависит от силы возбуждающего фактора или от уровня возбуждения системы. Можно разделить все релаксационные системы на 2 класса: 1) системы, обладающие однозначной релаксацией, 2) системы, обладающие неоднозначной релаксацией. Релаксационный процесс в «однозначных» системах однозначно определяется (для ветви спада) мгновенным состоянием системы, начиная с которого процесс нами рассматривается; для ветви нарастания процесс однозначно определяется мгновенным состоянием системы и силой возбуждающего фактора. Релаксационный процесс в «неоднозначных» системах зависит не только от мгновенного состояния системы, но и от того, каким образом система пришла в это состояние, т. е. от предистории системы. Так, например, система, релак-

сирующая с уровня возбуждения y_1 (кривая I рис. 12), ведёт себя в состоянии y иначе, чем та же система, релаксирующая с уровня y_2 (кривая II); кривая её релаксации может иметь производную большую или меньшую, чем производная кривой, отвечающей первому случаю. Однозначная же система будет давать при разных уровнях возбуждения кривые, сливающиеся одна с другой, начиная с точки y .

Однозначность релаксации связана с важным физическим обстоятельством. Дело в том, что, обычно, наблюдаемый физиче-

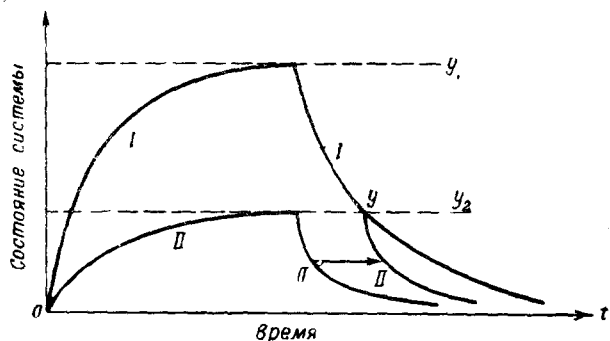


Рис. 12.

ский релаксационный процесс представляет собой последовательность неравновесных макроскопических состояний, каждое из которых является усреднением некоей мгновенной микроскопической картины. Каждое макроскопическое состояние может реализоваться в простейших случаях только одним, а вообще говоря, — множеством микроскопических «распределений» (например, распределение относительного числа электронов в различных состояниях или по различным уровням). Процессы, исходящие из различных макроскопически-тождественных микросостояний, приведут через некоторое время, вообще говоря, к микросостояниям, усредняющимся к различным макросостояниям. Напротив, там, где микро- и макросостояния находятся в однозначном соответствии, процессы, исходящие из двух тождественных макросостояний, будут тождественно совпадать во все последующие моменты времени. Отсюда следует, что если мы устанавливаем опытом неоднозначность релаксации, то очевидно, что система наверняка обладает достаточно сложным механизмом, в котором имеют место «перераспределения» того или иного рода. Если же из опыта следует однозначность релаксации, то мы почти наверняка имеем дело с системой, обладающей простым механизмом. В ряде случаев критерий однозначности релаксации позволяет решить вопрос о применимости той или иной

теории. Так, например, простая бимолекулярная теория фосфоресценции (без учёта уровней прилипания) приводит, как нетрудно показать, к однозначной релаксации*). Но процесс затухания фосфоров, как показывает опыт, есть, вообще говоря, процесс неоднозначный, и поэтому одного этого обстоятельства достаточно, чтобы заключить, что такая теория не может полностью описать реальный механизм кристаллофосфоров.

В качестве второго примера рассмотрим более общий релаксационный закон, известный в теории фосфоресценции под названием закона Беккереля,

$$y = \frac{y_0}{(1 + at)^\alpha}. \quad (19)$$

Сравним «беккерелевские» релаксационные процессы, исходящие из различных состояний насыщения y_1 с тем же процессом, отсчитываемым с того момента t_1 , когда y в (19) достигло значения y_1 (рис. 12).

Тогда, полагая $t^* = t - t_1$, имеем:

$$y = \frac{y_0}{[1 + a(t^* + t_1)]^\alpha} = \frac{y_0}{(1 + at_1)^\alpha \left(1 + \frac{a}{1 + at_1} t^*\right)^\alpha}.$$

Обозначая

$$\frac{y_0}{(1 + at_1)^\alpha} = y_1 \quad \text{и} \quad \frac{a}{1 + at_1} = a_1,$$

получаем

$$y = \frac{y_1}{(1 + a_1 t^*)^\alpha}.$$

Это значит, что сдвиг начала отсчёта в беккерелевской гиперболе приводит к гиперболе той же степени, но с другим коэффициентом a . Так как a_1 и y_1 связаны соотношением

$$\sqrt[\alpha]{\frac{y_1}{y_0}} = \frac{a_1}{a}, \quad (20)$$

то мы можем сформулировать условие однозначности беккерелевского процесса следующим образом: если при изменении исходного уровня релаксационного процесса мы получаем гиперболу той же степени α и если параметр a пропорционален корню степени α из величины начального уровня y_1 , то такой процесс однозначен.

Из (20), в частности, следует, что для простейшей бимолекулярной фосфоресценции (17), для которой начальная интенсивность пропорциональна интенсивности возбуждающего света E , параметр

*) Это связано с тем, что состояние системы определяется в этой теории только числом электронов в зоне проводимости и ничем более.

a должен зависеть от интенсивности согласно формуле

$$a = a_0 \sqrt{E}. \quad (21)$$

г) Мгновенное время релаксации. После получения таблицы парциальных времён, характеризующих релаксационные кривые, мы имеем возможность графически воспроизвести последнее в любом масштабе. Однако релаксационные кривые, изображаемые в «натуральном» масштабе (т. е. в координатах «явление — время»), по большей части весьма невыразительны. Все они представляют собой более или менее быстро спадающие, обычно монотонные, кривые, различие в форме которых весьма трудно охарактеризовать эмпирически, если не удаётся найти аналитических формул, отвечающих кривым. Действительно, как сравнить и описать, например, две кривые, изображённые на рис. 13, одна из которых является экспонентой, а вторая — гипер-болой?

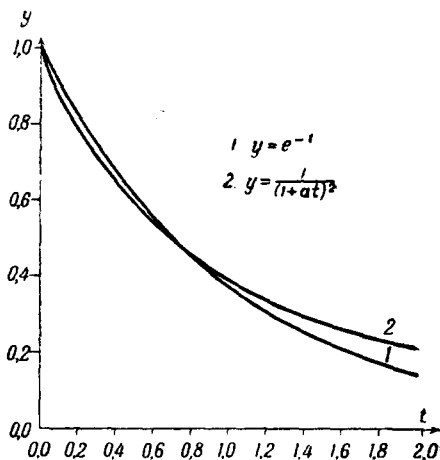


Рис. 13.

Можно ввести специальные координаты, дающие наглядную эмпирическую характеристику релаксации и позволяющие указать некоторую количественную меру релаксационного процесса в каждый момент времени. Отложим по оси ординат взятую с обратным знаком обратную логарифмическую производную изучаемой величины, т. е. $-\frac{y}{y'}$, обозначив её через Θ , а по оси абсцисс — время t . (Значения Θ можно получить графически, дифференцируя кривую $\ln y$, t .) Укажем физический смысл величины Θ . Логарифмическая производная изучаемой кривой показывает скорость спадания изучаемой величины, отнесённую к степени удаления этой величины от равновесного значения (т. е. нуля). Таким образом $-(\ln y)'$ есть удельная скорость релаксации, а Θ — соответственно удельная медленность релаксации. Нетрудно видеть также, что Θ совпадает со временем релаксации τ той экспоненты $e^{-t/\tau}$, которая в данный момент времени аппроксимирует изучаемую кривую. Поэтому величина Θ может быть названа мгновенным временем релак-

сации данного процесса. Очевидно, что если изучаемая кривая является экспонентой, то её мгновенное время релаксации

$$\Theta = -\frac{1}{(\ln e^{-t/\tau})'} = \tau = \text{const.}$$

постоянно и равно τ . В этом смысле экспонента, действительно, является простейшим релаксационным процессом. Как показывает опыт, весьма часто наблюдаются релаксационные процессы, характеризующиеся линейным возрастанием мгновенного времени релаксации со временем

$$\Theta = A + Bt. \quad (22)$$

Нетрудно показать, что аналитический закон такой релаксации выражается формулой

$$y = \frac{y_0}{(1 + at)^2}. \quad (23)$$

Здесь a и α — константы, причём $a = \frac{B}{A}$, $\alpha = \frac{1}{B}$.

Таким образом, при изучении процессов релаксации, следующих закону Беккереля (23), определение постоянных a и α может быть произведено по наклону прямой $\Theta(t)$ и величине отрезка, отсекаемого ею на оси ординат (рис 14).

В общем случае, когда релаксационная кривая не является ни экспонентой, ни гиперболой, мы можем описывать эту кривую временным ходом её мгновенного времени релаксации. Появление достаточно выраженных прямолинейных горизонтальных или наклонных участков на графике (Θ, t) позволяет отмечать интервалы времени, в течение которых релаксация является соответственно экспоненциальной или гиперболической. Примеры пользования графиком мгновенного времени релаксации будут приведены ниже.

д) «Очень быстрый» процесс и медленный процесс. Опыт показывает, что релаксационные процессы иногда имеют чрезвычайно быструю начальную стадию. Скорость релаксации в этой стадии обычно отличается на несколько порядков от той скорости, которая доступна нашему методу. Существенно уметь опознать такой процесс. Экспериментально он устанавливается весьма просто: если при самой быстрой экспоненциальной раз-

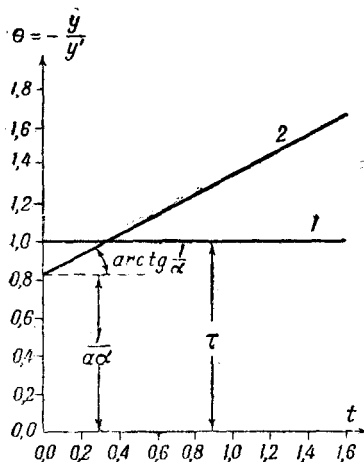


Рис. 14. Определение постоянных a и α по зависимости $\Theta(t)$.

вёртке, осуществляемой прибором, имеется часть кривой, не поддающаяся «разворачиванию», то, значит, скорость процесса лежит за пределами рабочего интервала времён прибора. Кроме того, хотя «очень быстрый» процесс и следующий за ним «быстрый» процесс*) переходят друг в друга практически плавно (на кривой в «натуральном» масштабе), при быстрой экспоненциальной развёртке на «стыке» кривых, отвечающих тому и другому процессу, появляется характерный излом.

Релаксационный процесс нередко имеет в конце стадии весьма медленного изменения. Такой «хвост» выходит из интервала времён, доступных нашему методу со стороны больших времён. Общее изменение изучаемой величины на этой конечной, медленной стадии может быть определено, как указывалось выше (§ 4 б), путём создания искусственной «нулевой линии».

II. ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

А. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

§ 6. Общие замечания

Плодотворность изучения процессов установления особенно отчетливо видна на примере люминесценции. Современная теория фосфоресценции строилась в значительной степени на экспериментальных результатах, полученных при изучении процессов затухания свечения. В суждениях о механизме того или иного процесса люминесценции критерий закона затухания нередко является решающим. Однако основывавшаяся главным образом на данных о далёких стадиях затухания теория кристаллофосфоров есть лишь первое грубое приближение и для детального описания многообразия сложных процессов, протекающих при возбуждении и высвечивании люминесцирующих объектов, необходимо подробное изучение всего процесса, в особенности его начальных стадий, где «баланс» механизма системы, о котором говорилось в начале этой статьи, нарушен наиболее сильно**).

*) Ясно, что хотя оба процесса обычно текут одновременно с самого начала, «очень быстрый» процесс успевает завершиться ещё до того, как более медленный успеет привести к какому-либо изменению состояния системы. Поэтому можно говорить (при резкой разнице в скорости процессов), что сначала протекает очень быстрый процесс, а затем уж начинается второй, быстрый, процесс.

**) Так, например, Антонов-Романовский и Крылова² говорят о переходе из неравновесной начальной стадии рекомбинации в равновесную последующую стадию.

Среди многообразных приборов, предназначенных для исследования затухания люминесценции, имеется ряд приборов, охватывающих интересующий нас интервал быстрых процессов (10^{-5} — 10^{-1} сек.). Прежде всего следует указать на широко известный фосфороскоп Беккереля и его многочисленные модификации. Характерным для приборов этого типа является определение мгновенных значений яркости свечения спустя некоторый промежуток времени после прекращения возбуждения световым импульсом, обычно довольно кратковременным. Изменяя длительность промежутка времени между моментами возбуждения и наблюдения, можно получить по точкам всю искомую кривую затухания. Существенно, что само измерение яркости принципиально должно производиться в течение некоторого промежутка времени, за который истинная (мгновенная) яркость несколько изменяется, что приводит к получению усреднённых данных. Несмотря на чрезвычайную простоту принципа беккерелевского фосфороскопа, его полная теория оказывается достаточно сложной. Теория фосфороскопических измерений, развивавшаяся в работах Вилемана³ и Перрена и Делорма⁴, применима, как показал С. И. Вавилов⁵, лишь для случая экспоненциального затухания и приводит в общем случае к непреодоленным до сих пор математическим трудностям. Помимо того, что измерение с помощью фосфороскопов беккерелевского типа является чрезвычайно трудоёмким и проведение сколь угодно широких исследований влияния на процессы затухания различных физических факторов оказывается практически невозможным, фосфороскоп Беккереля и его модификации обладают рядом существенных недостатков. Можно указать на сложность разделения «мгновенных» (короче 10^{-6} сек.) и более длительных процессов и на трудность изучения процессов разгорания свечения. От этих недостатков, присущих всем визуальным и фотографическим фосфороскопам, не свободны и приборы, основанные на получении пространственной развёртки временного хода затухания свечения (фосфороскоп Вуда⁶, искровой фосфороскоп с вращающимся зеркалом С. И. Вавилова и В. Л. Левшина⁷).

Развитие экспериментальной техники вызвало попытки применить для изучения разгорания и затухания люминесценции фотоэлектрические методы с катодным осциллографом в качестве регистрирующего прибора^{8,9}. Хотя в ряде случаев фотоэлектрические методы и уступают визуальным в отношении чувствительности, уже простейшая схема, при которой исследуемый объект периодически возбуждается световыми импульсами, а изучаемое свечение воспринимается фотоэлектрическим устройством, соединённым с катодным осциллографом, делает метод объективным и освобождает его от ряда указанных выше недостатков «классических» фосфороскопов. Однако в этой форме метод оказывается по существу качественным, поскольку, как указывалось выше, измере-

ние релаксационных кривых, получающихся на экране осциллографа при линейной развёртке во времени, сопряжено со значительными погрешностями.

Хорошей иллюстрацией непригодности синусоидального возбуждения для исследования процессов, протекающих по сколько-нибудь сложным законам, является попытка осциллографического изучения яркости свечения люминофоров при возбуждении их синусоидально-модулированным светом¹⁰. Анализ наблюдаемых при этом фазовых и амплитудных соотношений между возбуждающим светом и люминесценцией привел к серьезным математическим трудностям и не дал положительных результатов.

§ 7. Осциллографический фосфороскоп с экспоненциальной разверткой

Последовательное применение принципов новой методики изучения релаксационных процессов, изложенных в первом разделе этой статьи, позволило разработать методику¹¹ и построить при-

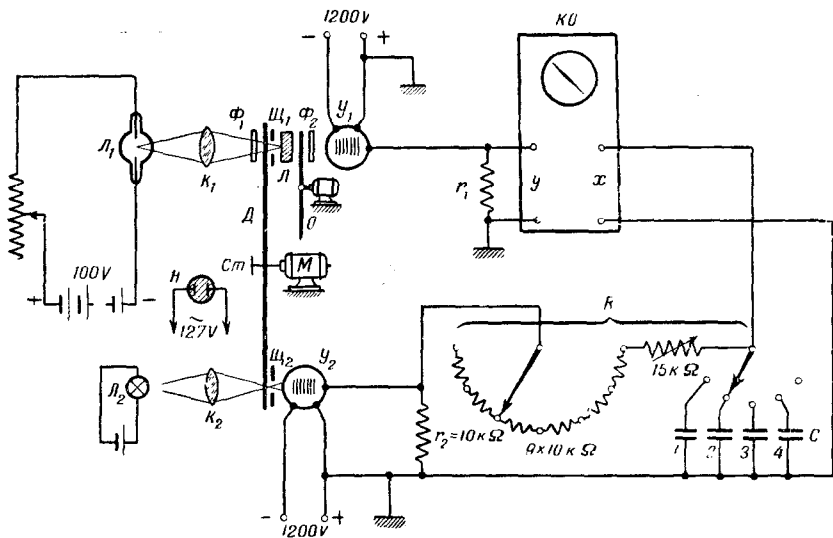


Рис. 15. Схема фосфороскопа с экспоненциальной развёрткой.

бор, дающий возможность с большой быстротой и достаточной точностью получать кривые разгорания и затухания люминесценции при световом возбуждении¹². Принципиальная схема прибора изображена на рис. 15. Диск D , вращаемый мотором M , снабжён выступами, одновременно закрывающими или открывающими доступ света к двум щелям $Щ_1$ и $Щ_2$. Продолжительность свето-

в его импульса равна продолжительности темнового интервала. Относительная крутизна фронта импульса определяется отношением времени нарастания импульса к общей его продолжительности или, что то же, отношением ширины щели к протяжённости выступа на диске, составлявшим в нашем приборе приблизительно $1/500$ *). Ртутная лампа СВД-250 (L_1), питаемая постоянным током, освещает с помощью конденсатора K_1 через светофильтр Φ_1 щель $Щ_1$. Свечение изучаемого образца L воспринимается через светофильтр Φ_2 , скрещённый со светофильтром Φ_1 , фотоэлектронным умножителем Y_1 , нагрузочное сопротивление которого r_1 присоединено ко входу вертикальных пластин катодного осциллографа КО. Если за время перерыва между П-импульсами (t_{01}) образец высвечивается практически до конца («режим полной релаксации»), то отклонения луча на экране осциллографа будут пропорциональны мгновенной яркости свечения. Если же к моменту начала очередного возбуждения образец ещё обладает некоторым свечением («сегментный режим»), то для отсчёта интенсивности следует ввести на экране осциллографа «нулевую линию» (см. § 4). В данном случае имитация полного затухания свечения может быть достигнута кратковременным периодическим закрыванием окна умножителя Y_1 лопастями дополнительного обтюратора О. Для определения уровня полного возбуждения необходимо, остановив диск D в таком положении, чтобы доступ возбуждающего света к образцу был открыт, измерить величину скачков луча на экране при закрывании и открывании окна умножителя. При линейной развёртке на экране осциллографа будет получаться картина, подобная изображённой на рис. 10, а, при экспоненциальной развёртке — подобная изображённой на рис. 10, б. Для осуществления экспоненциальной развёртки используется, как указывалось в первой части статьи, процесс зарядки конденсатора электрическими П-импульсами через омическое сопротивление. Лампа накаливания L_2 , питаемая постоянным током, освещает с помощью конденсатора K_2 щель $Щ_2$ и на выходном сопротивлении r_2 умножителя Y_2 возникают электрические П-импульсы, синхронные со световыми импульсами, возбуждающими люминесценцию. Эти электрические импульсы заряжают одну из ёмкостей C через магазин сопротивлений R , в результате чего на входе горизонтальных пластин осциллографа возникает переменное напряжение, меняющееся по законам, выражаемым уравнениями (3) и (3'). Величина τ (в секундах) в этих уравнениях будет равна произведению ёмкости C (в фарадах) на сумму сопротивлений $r_2 + R$ (в омах).

*) Это отношение могло изменяться благодаря приспособлению, позволяющему регулировать ширину щели. В тех случаях, когда свечение образца оказывается слабым, возможно, раздвигая щель, осветить его светом большей силы, пожертвовав крутизной фронта П-импульса.

Отградуировав ручки, управляющие магазином ёмкостей и сопротивлений, построенным по декадному принципу, мы можем непосредственно отсчитывать величину τ в секундах. Время t_0 , которое необходимо знать при пользовании методом парциальных времён, определяется с помощью стробоскопа $Ст$, вращающегося вместе с диском $Д$ и освещаемого лампой $Н$, или с помощью таходинамо, укреплённой на оси мотора $М$ и питающей надлежащим образом отградуированный вольтметр. Необходимым условием правильности работы прибора является строгая одновременность открывания и закрывания щелей $Щ_1$ и $Щ_2$. Она достигается перемещением одной из щелей с помощью микрометричного винта.

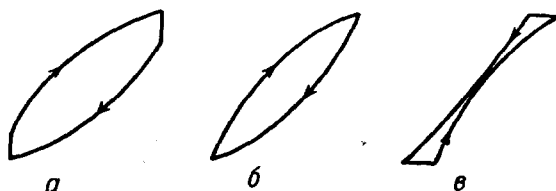


Рис. 16. *а* — развёртка запаздывает, *б* — развёртка сфазирована, *в* — развёртка опережает.

Грубым критерием одновременности служит отсутствие вертикальных или горизонтальных скачков в углах петли, получающейся на экране осциллографа (рис. 16); первые симулируют наличие «очень быстрого» процесса, вторые — «темновые» и «световые» паузы.

Применяемые для регистрации яркости свечения фотоэлектронные умножители практически безинерционны (для интересующего нас интервала времени), однако схема их приключения к осциллографу обладает некоторой постоянной времени, величина которой определяется нагрузочным сопротивлением r_1 и ёмкостью соединительных проводов. Вследствие этого Π -импульсы оказываются несколько (совершенно незаметно для глаза) искажёнными.

Для того чтобы эти искажения были одинаковыми в цепи первого (измерительного) и второго (развёртывающего) умножителей, удобно воспользоваться следующим приёмом. С помощью полупросеребрённой стеклянной пластинки и линзы Π -импульсы света, выходящего из какой-либо одной щели, направляются одновременно в оба умножителя (второй источник света при этом гасится).

Таким образом, в каждом из умножителей возникают электрические Π -импульсы, которые абсолютно синхронны (по способу своего получения). Подадим одни Π -импульсы на вертикальные, другие — на горизонтальные пластины осциллографа, нагрузив оба умножи-

теля на одинаковые нагрузочные сопротивления. Тогда, если паразитные ёмкости монтажа в обоих умножителях одинаковы, мы должны получить на экране осциллографа прямую линию. В противном случае подбором нагрузочных сопротивлений или дополнительных небольших ёмкостей приведём картину на экране к спрямлению. После такой «электрической» юстировки уберём стеклянную пластинку и линзу и, пустив свет от каждого из источников через свою щель, будем перемещать одну из щелей вдоль по окружности диска. При некотором положении этой щели петля на экране снова сойдётся, чем заканчивается оптическая юстировка.

Регистрируемый измерительным умножителем релаксационный процесс на самом деле искажён постоянной времени этого умножителя. В качестве первого приближения допустимо полагать, что эта постоянная времени просто прибавляется к тому или иному парциальному времени процесса. Но та же искажающая постоянная времени входит и в релаксационный процесс, генерируемый вторым, развёртывающим умножителем. Поэтому если искажения, даваемые обоими умножителями, подобрать, как было указано выше, равными друг другу, они выпадают из измерений. Если же их приходится делать неравными (например, если необходимо увеличить чувствительность измерительного умножителя введением сравнительно большого нагрузочного сопротивления, то возникающее вследствие этого дополнительное искажение придётся вычитать из данных измерения.

Особое внимание должно быть обращено на правильность подбора светофильтров, через которые производится возбуждение и наблюдение. Требования к скрещенности светофильтров должны быть распространены за пределы видимой части спектра, поскольку фотокатод умножителя может обладать значительной чувствительностью в близкой инфракрасной и ультрафиолетовой областях (например, оксидно-цезиевый катод). Недостаточно полная скрещенность светофильтров приводит к тому, что часть возбуждающего света попадает в окно умножителя и, проявляясь в виде скачков на экране осциллографа, имитирует наличие мгновенных процессов в разгорании и затухании свечения. Для того чтобы убедиться в том, что наблюдаемые скачки характерны для изучаемого образца, а не вызваны недостаточно полной скрещенностью светофильтров, следует перенести светофильтр, через который производится возбуждение, за люминесцирующий образец. Если при такой перестановке фильтра скачки исчезают, то это свидетельствует о достаточно полном поглощении возбуждающего света светофильтром, стоящим перед окном умножителя, и о том, что скачки характерны для свечения самого образца. При выборе светофильтров, устраняющих возбуждающий свет, необходимо иметь в виду, что очень многие стеклянные и желатиновые филь-

тры сами люминесцируют под действием ультрафиолетового или коротковолнового видимого света. Требования к полноте скрещенности могут быть значительно снижены, если помещать умножитель в «тень» возбуждающего света, выводя его окно из возбуждающего пучка.

Если с целью увеличения яркости свечения или из каких-либо других соображений желательно производить возбуждение полным светом возбуждающего источника, или если подбор скрещенных

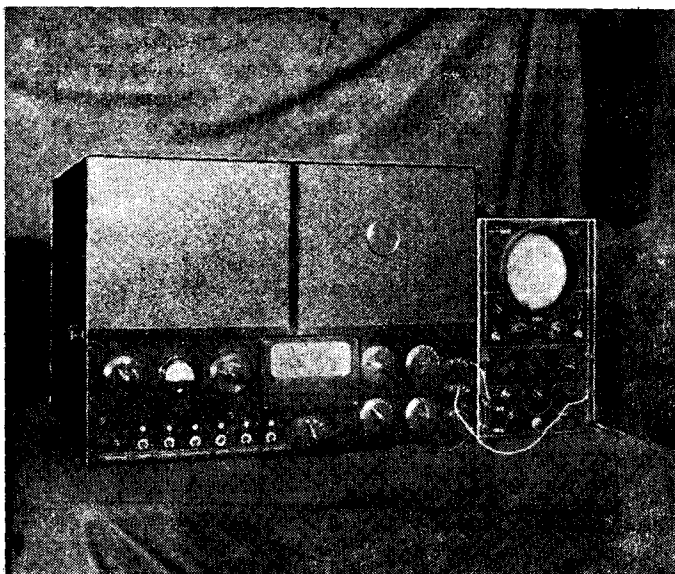


Рис. 17. Внешний вид осциллографического фосфороскопа.

фильтров невозможен по тем или иным причинам, то для защиты умножителя от возбуждающего света можно установить перед окном умножителя второй диск, вращающийся на одной оси с основным диском прибора и имеющий вырезы, дополнительные к вырезам основного диска.

При этом, разумеется, доступной изучению оказывается лишь кривая затухания свечения.

Общий вид прибора для исследования фотолюминесценции с присоединённым к нему катодным осциллографом (третья модель осциллографического фосфороскопа) изображён на рис. 17*).

*) Прибор изготовлен механиком Л. А. Новожиловым, принимавшим большое участие в разработке его конструкции.

§ 8. Экспоненциально затухающие люминофоры

Как указывалось в первой части статьи, применение новой методики оказывается наиболее эффективным в случае процессов, протекающих по экспоненциальным законам:

$$I = I_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{— разгорание,}$$

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{— затухание.}$$

В этом случае для определения искомого параметра закона (τ) достаточно, поместив исследуемый образец против щели Ш, и вращая ручки RC-контура («тауметра»), добиться спрямления характеристической кривой на экране осциллографа. Невозможность спрямления кривой на экране сразу указывает на неэкспоненциальность процесса. Весь процесс измерения (в случае экспоненциальности законов) занимает несколько секунд; точность

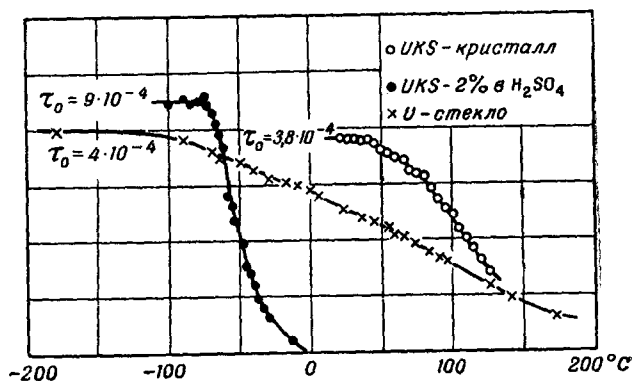


Рис. 18. Зависимость τ от температуры (UKS — серно-кислый уранил-калий).

измерений может достигать примерно 1%. Такая экспрессность, а также возможность следить по картине на экране осциллографа за самыми незначительными изменениями закона релаксации позволяют ставить широкие исследования по изучению влияния различных физических факторов на свечение люминофоров (температура, интенсивность и спектральный состав возбуждающего света, спектральный состав люминесценции, внешние поля и т. д.).

В качестве примера можно привести исследование люминесценции ураниловых солей, большинство которых разгорается и затухает по строго экспоненциальным законам¹⁸. Выполнение подобного исследования с помощью беккерелевского фосфороскопа заняло бы непомерно большое время.

Изучение зависимости τ от температуры показало, что скорость затухания резко возрастает с повышением температуры

(см. рис. 18, на котором представлены некоторые из полученных кривых). Наряду с уменьшением τ наблюдается столь же сильное уменьшение выхода свечения, что даёт основания предполагать, что уменьшение τ с температурой обусловлено температурным тушением люминесценции, происходящим по схеме ударов второго рода. Тогда изменение τ должно происходить по закону

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + P, \quad (24)$$

где τ_0 — собственное время затухания, не искажённое влиянием тушащих факторов (время затухания при низкой температуре), а

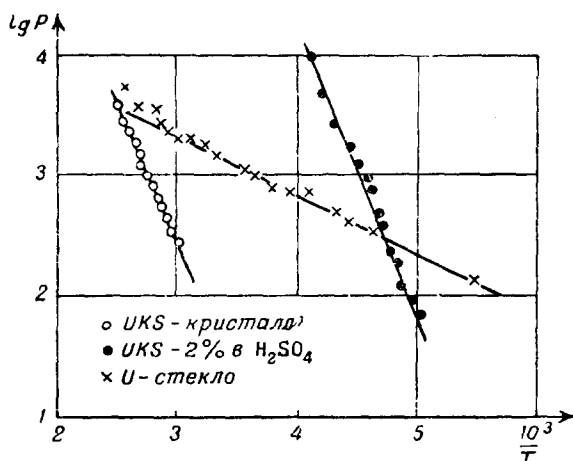


Рис. 19. Зависимость вероятности тушения от температуры.

P — вероятность тушения — возрастающая функция температуры. Обработка полученных данных показала (рис. 19), что в первом приближении P возрастает с температурой по закону

$$P = Ae^{-u/kT}, \quad (25)$$

где u имеет смысл энергии, которой должен обладать тушащий агент для тушения возбуждённого центра.

Величины τ для кристаллов сернокислого уранил-калия и для раствора того же вещества в серной кислоте оказались почти одинаковыми, несмотря на то, что ход кривых температурного изменения τ для этих двух состояний совершенно различен. Это позволяет думать, что молекулярное состояние среды (кристалл, раствор) сказывается лишь на вероятности подведения тушащих

агентов к возбужденным центрам, характеризуемой величиной A в формуле (25).

Иллюстрацией чувствительности метода и своеобразия его возможностей может служить обнаруженное нами различие в величинах τ для кристаллической пластинки сернокислого уранил-калия при измерении «на отражение» и «на просвет»¹³. В некоторых случаях величина этого различия может быть весьма значительной ($2,7 \cdot 10^{-4}$ и $4,5 \cdot 10^{-4}$ сек.). Можно показать, что причиной этого различия является реabsорбция коротковолновой части свечения при прохождении через сильно поглощающие (вследствие многократных отражений) кристаллы. Обнаружить это

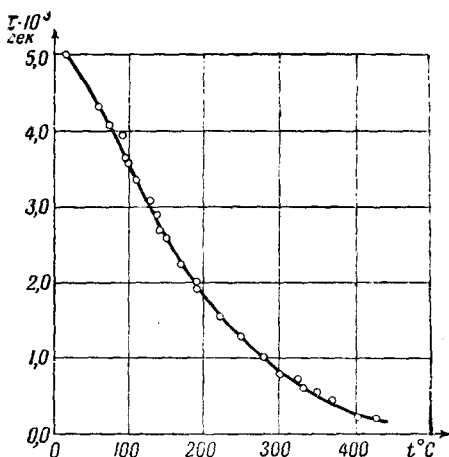


Рис. 20. Зависимость времени релаксации люминесценции синтетического рубина от температуры.

явление с помощью обычных фосфороскопических методов весьма трудно, так как всегда есть основания подозревать, что наблюдающиеся небольшие различия являются следствием экспериментальных погрешностей. Здесь же различие в τ обнаруживается немедленно по превращению прямой линии на экране осциллографа в петлю при изменении положения образца.

Другими экспоненциально затухающими и разгорающимися объектами, исследовавшимися новым методом, явились кристаллы синтетического рубина. Красное свечение этих кристаллов чрезвычайно благоприятству-

ет применению фотоэлектронных умножителей с оксидно-цезиевым фотокатодом. Закон затухания строго экспоненциален с τ порядка 10^{-3} сек. С повышением температуры τ так же резко падает (см. рис. 20). Величина τ не зависит от длины волны возбуждающего света, но различна для различных линий спектра люминесценции. Измерения, выполненные с различными светофильтрами перед окном умножителя с оксидно-цезиевым фотокатодом, позволили убедиться в наличии интенсивного излучения рубина в инфракрасной области спектра. Значение τ для этого излучения приблизительно в 2 раза меньше значения τ для красного дублета ($\lambda \approx 690$ мμ), преобладающего в видимом излучении рубина. Относительная интенсивность этих инфракрасных линий резко возрастает с увеличением концентрации хрома в образце.

§ 9. Кристаллофосфоры

В случае кристаллофосфоров экспоненциальные процессы являются сравнительно редким исключением. Поэтому при исследовании этих люминофоров приходится прибегать к методу «парциальных времён», а так как длительности послесвечения кристаллофосфоров нередко довольно велики, то режим часто оказывается сегментным и для определения «нулевой линии» и уровня насыщения приходится пользоваться обтюратором.

Изложенный в первой части статьи метод обработки экспериментальных данных, основанный на введении понятия «мгновенного времени релаксации» Θ (§ 5г), оказывается весьма целесооб-

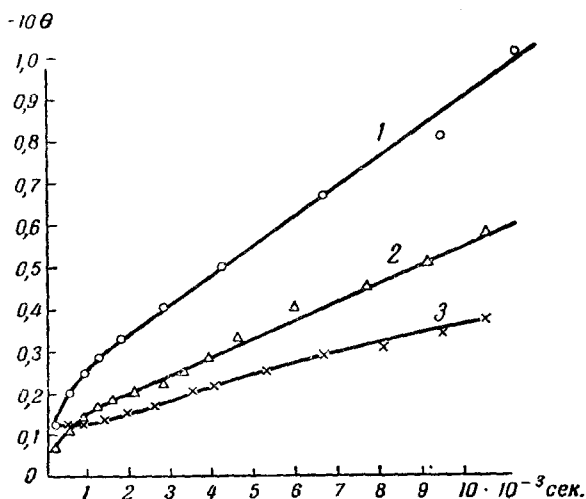


Рис. 21. Кривые затухания в координатах Θ , t :
1 — ZnS·Cu, 2 — ZnS·Ag, 3 — ZnS·Mn.

разным при анализе кривых затухания фосфоресценции, так как даёт возможность судить о выполнимости гиперболического закона

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^2}, \quad (23)$$

обычно выполняющегося в далёких стадиях процесса затухания. Исследование начальных стадий процесса затухания типичных кристаллофосфоров на основе сернистого цинка с медью или серебром в качестве активатора показало¹⁴, что хотя процесс в целом не следует закону Беккереля (ход кривой $\Theta(t)$ в самых начальных стадиях, т. е. приблизительно в первую миллисекунду или доли миллисекунды, нелинеен), однако он быстро вырождается в «беккерелевский» процесс, отвечающий линейному росту Θ со временем. На рис. 21 показан ход кривой $\Theta(t)$ для

$\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$, $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ и $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$. В случае $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ график $\theta(t)$ вначале горизонтален, что соответствует экспоненциальному началу затухания; далее кривая следует какому-то иному закону.

Рис. 22 показывает ход кривой $\theta(t)$ для $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ при двух различных интенсивностях возбуждающего света E . Как видно,

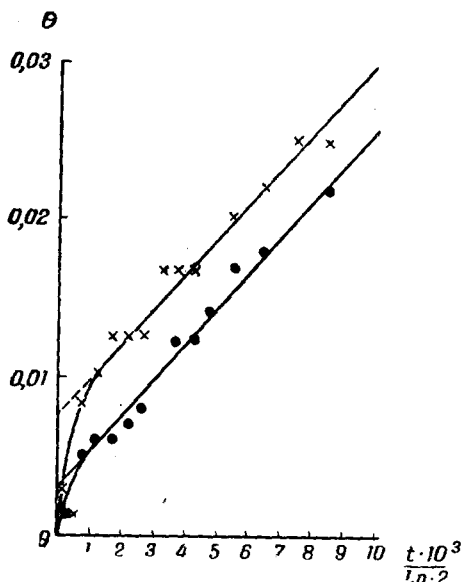


Рис. 22. Ход кривой $\theta(t)$ при двух различных интенсивностях возбуждения.

показатель степени гиперболической функции α на «беккерелевских» участках остаётся постоянным (прямые имеют равный наклон), а величина α возрастает при увеличении E . Кроме того, можно отметить, что время, в течение которого кривая ещё не следует закону Беккереля, уменьшается при увеличении интенсивности возбуждающего света. Рис. 23 показывает, что имеют место зависимости:

$$\alpha \sim \sqrt{E} \quad (26)$$

[сравн. формулу (21)] и

$$\alpha = \text{const.} \quad (27)$$

Подобные же соотношения оказываются справедливыми для $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ -фосфоров с любыми концентрациями активатора¹⁵.

Исследуя кристаллофосфоры, можно убедиться, что ход кривых затухания, начинающихся с одних и тех же мгновенных интенсивностей свечения, зависит от того, каким путём были достигнуты эти исходные мгновенные значения интенсивности свечения. К этому же приводят и соотношения (26), (27) (ср. § 5в). Таким образом, релаксация кристаллофосфоров, вообще говоря, не является однозначной.

Исследование разгорания свечения фосфоров $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ и $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ показало, что в начальных стадиях (примерно до 0,015 сек.) этот процесс весьма часто протекает по экспоненциальному закону $I \sim E(1 - e^{-t/\tau})$ или, во всяком случае, по закону, весьма близкому к экспоненциальному. Об этом можно судить как по данным, полученным методом «парциальных времён» (рис. 24), так и непосредственно, по возможности спрямления кривых на экране осциллографа. Таким образом, процесс

разгорания идёт в начальных стадиях существенно иначе, чем это

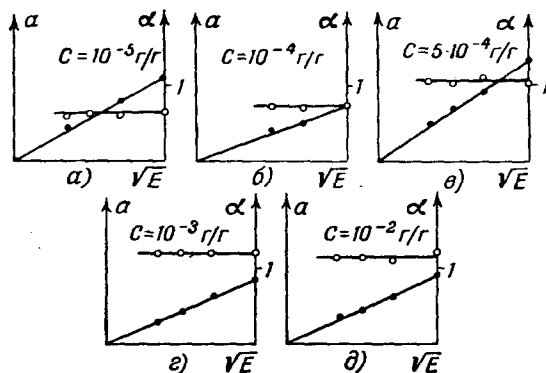


Рис. 23.

следует из простой теории бимолекулярной рекомбинации, дающей, как известно, зависимость (18)

$$I \sim E \text{ th}^2(at).$$

Величина τ в экспоненте разгорания сильно зависит от интенсивности возбуждения, уменьшаясь при увеличении последней. Опыт показал, что во многих случаях имеет место закон $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k \sqrt{E}$. Таким образом, кривая разгорания следует закону

$$I \sim E (1 - e^{-t(\frac{1}{\tau_0} + k \sqrt{E})}), \quad (28)$$

где k — постоянная, зависящая от температуры, E — интенсивность возбуждающего света, $1/\tau_0$ — постоянная, нередко равная нулю.

Небезынтересно отметить, что изучение разгорания свечения описываемым методом позволяет без каких-либо изменений исследовать зависимость яркости свечения от интенсивности возбуждающего света при мгновенном возбуждении*). Действительно, возбуждение

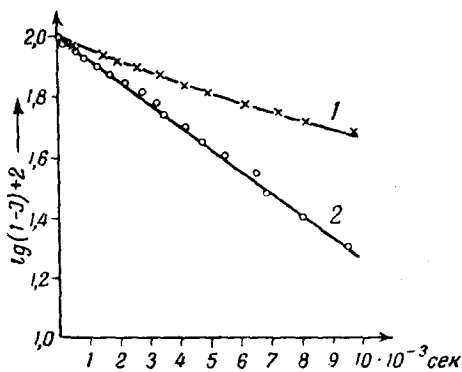


Рис. 24. Кривые разгорания:
1 — ZnS·Cu, 2 — ZnS·Ag.

*) Как показал Антонов-Романовский¹⁶, квадратичная зависимость $I_{\text{мгн}} \sim E^2$ характерна для бимолекулярного процесса, в противоположность линейной зависимости $I_{\text{мгн}} \sim E$, характерной для мономолекулярного процесса.

может считаться мгновенным, когда в течение времени возбуждения кривая разгорания успевает достигнуть значения, малого по сравнению с тем значением, которого бы она достигла при непрерывном длящемся возбуждении той же силы. Нетрудно понять, что начальная часть кривой разгорания, вызванного П-импульсом возбуждающего света, и представляет собой кривую свечения под действием мгновенного возбуждения, ибо фосфор, разумеется, «не

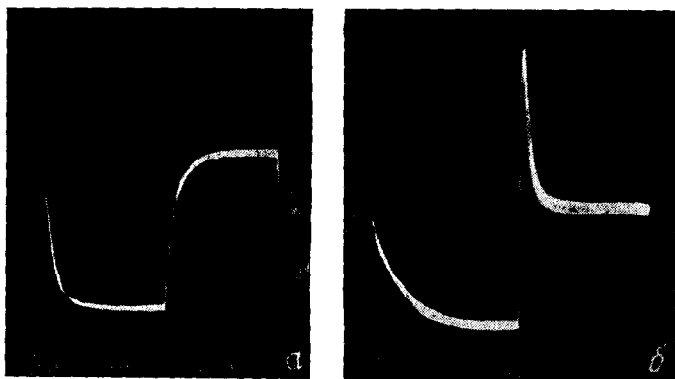


Рис. 25. Разгорание свечения фосфоров:
а — монотонное, б — со «вспышкой».

может знать», оборвётся ли возбуждение или будет продолжаться в течение времени П-импульса.

Формула (28) показывает, что яркость фосфоров при мгновенном возбуждении может следовать хотя и не линейному закону $I_{\text{мгн}} \sim E$, но вместе с тем и не простому квадратичному $I_{\text{мгн}} \sim E^2$. Действительно, разлагая формулу (28) в ряд при малых $t = t_1$, имеем

$$I_{\text{мгн}} \sim E \frac{t_1}{\tau} + kE^{3/2}t_1. \quad (29)$$

Во многих случаях исследование процессов разгорания может дать существенную информацию о деталях механизма изучаемого процесса. Для иллюстрации этого можно привести исследованный нами случай аномального характера кривых разгорания свечения фосфоров из сернистого цинка, активированного марганцем¹⁷. Разгорание свечения этих фосфоров при определённых физических условиях и определённой концентрации активатора происходит не по обычной монотонно возрастающей кривой, стремящейся к постоянному значению (рис. 25, а), а достигает сначала резкого максимума, после чего яркость свечения спадает до стационар-

ного значения (рис. 25, б). Яркость свечения в максимуме может во много раз превосходить стационарную яркость. Нам удавалось наблюдать «вспышки» четырёхкратной яркости. Аномалии разгорания наблюдаются только в оранжевой полосе свечения фосфора, обусловленной наличием активатора-марганца; в голубой полосе свечения, которую принято приписывать избытку цинка, разгорание идёт монотонно. Наиболее резко явление выражено у образцов с определённой концентрацией марганца ($C = 10^{-3}$ г/г). Относительная величина «вспышки» возрастает при увеличении продолжительности импульсов t_0 .

Поскольку при всех t_0 , с которыми производились наблюдения ($4 \cdot 10^{-1} > t_0 > 10^{-2}$), разгорание достигало к концу возбуждения стационарного значения свечения, а затухание было практически полным лишь при достаточно больших t_0 из указанного интервала, то можно думать, что величина эффекта прямо связана с тем, насколько полно протекает процесс затухания, предшествующий возбуждению.

Для определения положения максимума на кривой разгорания был применён описанный в первой части статьи способ, состоящий в нахождении того параметра экспоненциальной развёртки, при котором максимум оказывается посередине участка оси абсцисс, занимаемого изучаемой кривой на экране осциллографа (рис. 8). Как показали результаты этих определений, максимум достигается спустя несколько миллисекунд после начала возбуждения, причём эта величина остаётся практически постоянной при изменении температуры и частоты обтюрации и уменьшается при увеличении интенсивности возбуждающего света (рис. 26).

Совокупность характеристик явления позволила высказать определённые предположения о механизме разгорания свечения оранжевой полосы фосфора $ZnS \cdot Mn$. При достаточно продолжительном времени t_0 , предоставленном процессу затухания, уровни активатора (Mn), переход на которые из полосы проводимости определяет жёлтое свечение, успевают опустошиться и при включении возбуждающего света переход на эти уровни вначале прои-

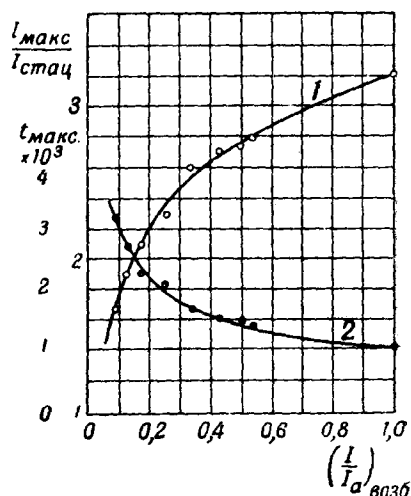


Рис. 26. Зависимость $I_{\text{макс}}/I_{\text{стац}}$ (кривая 1) и $t_{\text{макс}}$ (кривая 2) от интенсивности возбуждающего света.

сходит беспрепятственно. С течением времени, однако, уровни активатора «забиваются» электронами, и дальнейшие переходы из полосы проводимости на уровни активатора происходят лишь постольку, поскольку эти уровни успевают освобождаться. Стационарное свечение, соответствующее равновесию между процессом освобождения уровней активатора и процессом заполнения их электронами из полосы проводимости, оказывается при этом более слабым, чем свечение при установлении равновесного состояния, когда скорость заполнения уровней активатора ещё может превышать скорость их освобождения. Хотя этот предполагаемый механизм и не позволяет полностью объяснить зависимость от концентрации активатора и температуры, он удовлетворительно согласуется с основными характеристиками явления; можно думать, что он составляет по крайней мере часть полного, ещё неизвестного механизма, объясняющего явление исчерпывающим образом. Этот пример иллюстрирует высказанную в начале статьи мысль о том, что исследование релаксационных процессов, позволяя наблюдать механизмы, управляющие процессами, в моменты нарушения «баланса» даёт возможность судить о свойствах этих механизмов.

§ 10. Люминесценция при катодном, рентгеновском и других видах возбуждения

Описанный прибор предназначен для исследования фотолюминесценции, т. е. свечения при возбуждении видимыми или

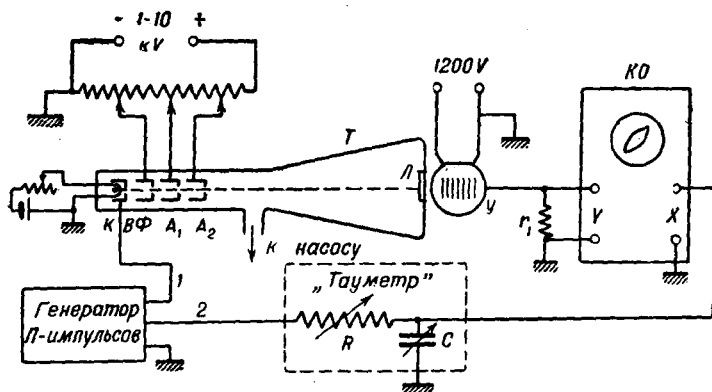


Рис. 27. Схема установки для изучения катодолуминесценции.

ультрафиолетовыми лучами. С равным успехом методика может быть распространена и на случаи других видов возбуждения. На рис. 27 приведена схема установки, построенной нами для

изучения разгорания и затухания люминесценции при возбуждении электронным пучком (катодолюминесценция)*). В принципе эта установка вполне аналогична установке для исследования фотолюминесценции. Возбуждение свечения образца L производится электронным пучком, получаемым в вакуумной трубке T . Здесь K — оксидный катод, B — цилиндр Венельта, Φ — фокусирующая система и A_1 и A_2 — аноды. Для модуляции электронного пучка применён генератор прямоугольных импульсов G , построенный по схеме мультивибратора. Вырабатываемые генератором Π -импульсы подаются на цилиндр Венельта и периодически отпирают и запирают электронный луч. (Хорошие результаты получаются также при подаче управляющего напряжения на отклоняющие пластины. При этом луч мгновенно «уводится» с экрана.) Фронт возбуждения при этом может быть получен весьма крутым ($< 10^{-6}$ сек.). Свечение образца воспринимается фотоэлектронным умножителем $У$, соединённым с катодным осциллографом. Для осуществления экспоненциальной развёртки электрические Π -импульсы, вырабатываемые во втором канале генератора и вполне синхронные с Π -импульсами, управляющими электронным лучом, подаются через контур RC («тауметр») на горизонтальные пластины осциллографа. Определение «нулевой линии» и уровня стационарной яркости свечения, так же как и в случае фотолюминесценции, производится с помощью механического обтюлятора. Методика изучения кривых на экране осциллографа ничем не отличается от описанной выше.

Следует заметить, что несмотря на чрезвычайное многообразие установок, предлагавшихся для исследования кинетики катодолюминесценции (см. напр.¹⁸), все они обладают в большей или меньшей степени недостатками, указанными выше при рассмотрении конструкций фосфороскопов. Описанная установка в значительной мере свободна от этих недостатков.

Без каких-либо принципиальных изменений метод может быть применён и для изучения кинетики люминесценции, возбуждаемой рентгеновыми лучами (рентгенолюминесценция) или радиоактивными излучениями (радиолюминесценция). Модуляция пучка рентгеновых лучей может осуществляться либо вращающимся диском, непрозрачным для лучей данной жёсткости, либо посредством питания рентгеновской трубки высоковольтными Π -импульсами. Для прерывания пучка радиоактивных излучений достаточно взять металлический диск соответствующей толщины. Проведённые нами совместно с Т. В. Тимофеевой опыты по применению метода к радиолюминесценции различных кристаллофосфоров показали, что в некоторых случаях ($ZnS \cdot Cu$, $ZnS \cdot Ag$ и мн. др.) разгорание и затухание

*) В разработке этой установки участвовали В. А. Архангельская и А. М. Бонч-Бруевич.

радиолюминесценции протекает существенно иначе, чем при световом возбуждении тех же фосфоров, — наряду с процессом, имеющим длительность порядка 10^{-3} сек., появляется интенсивный быстрый процесс ($\sim 10^{-5}$ сек.), — в некоторых же случаях (вилемит и др.) законы оказываются практически теми же, что и при световом возбуждении.

Метод может быть, разумеется, применён и в более сложных случаях комбинированного возбуждения, когда различные источники возбуждения действуют на образец либо одновременно, либо последовательно или когда непрерывное возбуждение одним источником сочетается с прерывистым возбуждением другим и т. д.

Целесообразно применение метода и для исследования действия на возбуждение фосфора инфракрасных лучей, причём, если задавать различные временные сдвиги между возбуждающими и «инфракрасными» импульсами и варьировать их относительные длительности, то действие инфракрасных лучей может быть изучено на всех стадиях процессов разгорания и затухания свечения.

Б. ФОТОЭФФЕКТ

§ 11. Методика

Релаксация фотоэлектрических явлений является второй, обширной и многообещающей областью применения метода. К кругу интересных в этой связи вопросов относятся: фотоэффект в резистивных полупроводниковых фотоэлементах, в вентильных фотоэлементах, в газонаполненных фотоэлементах и фотоэлектрический эффект Беккереля (в жидкостях). Релаксация перечисленных явлений лежит главным образом в интервале времён, доступных описываемому методу. Релаксационные процессы в вакуумных фотоэлементах являются для нашего метода «мгновенными» и выходят за рамки его возможностей. Ниже будут изложены некоторые результаты, относящиеся к релаксации резистивного и вентильного фотоэффекта в полупроводниках.

Если в случае люминесценции релаксационным явлениям издавна уделялось большое внимание как со стороны методической, так и принципиальной, то релаксация фотоэффекта изучалась сравнительно мало и отрывочно. Повидимому, первой попыткой систематического изучения такой релаксации в полупроводниках была работа В. В. Балакова¹⁹, использовавшего П-импульсный режим возбуждения. Метод, разработанный им, является электрическим аналогом оптического метода Беккереля и потому сохраняет все неудобства последнего.

Жузе и Рывкин²⁰, а также Лашкарёв с сотрудниками²¹ изучали релаксацию фотопроводимости с помощью катодного осциллографа. Используемые ими методики давали в общем воз-

возможность только качественного суждения о характере релаксации. Нами, совместно с Д. Б. Гуревич, разработана методика исследования релаксации фотоэффекта²², совершенно аналогичная вышеописанной люминесцентной методике. Схема установки изображена

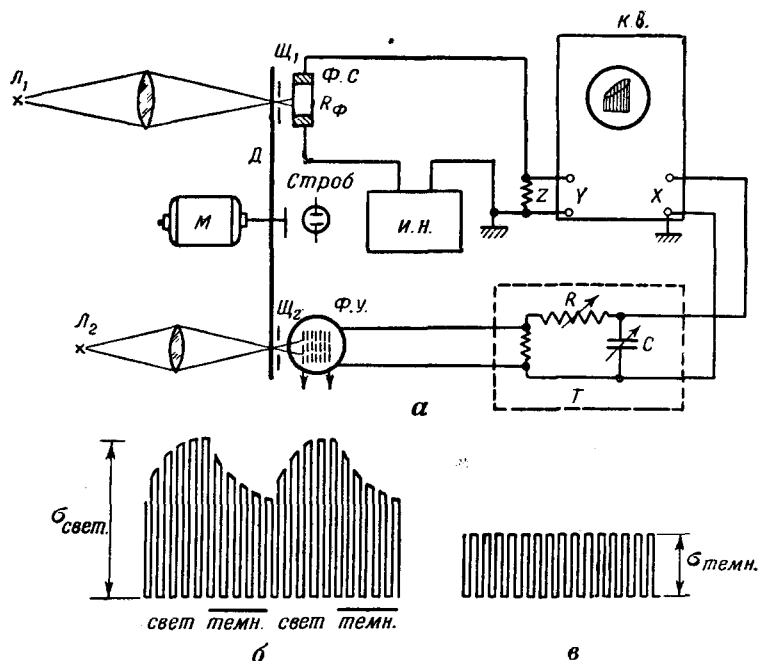


Рис. 28. Схема установки для изучения фотоэффекта.

на рис. 28, а. Здесь L_1 — источник света (кинопроекционная лампа 300 *вт*, питаемая постоянным током), возбуждающий фотоэффект в изучаемом образце. Пучок возбуждающего света прерывается вблизи щели $\mathcal{W}_1$ диском D , укрепленным на оси мотора M . Скорость вращения мотора определяется с помощью стробоскопа и неоновой лампы. Исследуемое фотосопротивление или вентильный фотоэлемент освещаются через щель $\mathcal{W}_1$ прямоугольными импульсами света. Вентильный фотоэлемент приключается непосредственно к входным клеммам осциллографа*), а фотосопротивление включается последовательно с источником напряжения $И.Н.$ на нагрузочное сопротивление z , параллельное клеммам осциллографа. Выбор величины z определяется требованием малости z по сравнению с сопротивлением освещенного или затемненного фотосопротивления. При этом условии падение напряжения на z пропорционально проводимости образца.

*) См. § 2.

Свет от второй лампы накаливания L_2 (12 в, 15 вт), питаемой от аккумулятора, проходит через щель $Щ_2$, расположенную точно на одном диаметре со щелью $Щ_1$, и попадает на фотоэлектронный умножитель $\Phi У$ (ФЭУ-13), электрические П-импульсы которого используются для создания экспоненциальной развёртки, по способу и выполнению совершенно аналогично описанному выше.

Определение нулевого уровня. Поскольку процессы спада и нарастания фотопроводимости могут за время одного П-импульса t_0 не доходить до конца, необходимо иметь возможность относить сегменты наблюдаемых кривых к их асимптотическим пределам, т. е. к уровню темновой проводимости и к уровню стационарной световой проводимости. Для этой цели мы используем то обстоятельство, что, как показывает опыт, фотосопротивления (по крайней мере полупроводникового типа) не обладают электрической инерцией, иначе говоря, ток, проходящий через них, следует безинерционно за приложенным напряжением. Тогда, выбирая в качестве источника напряжения генератор электрических прямоугольных импульсов, мы можем имитировать отсутствие проводимости отсутствием напряжения в интервалах между двумя П-импульсами. Релаксационная кривая фотопроводимости на экране осциллографа будет, при частоте электрических П-импульсов, достаточно большой по сравнению с частотой П-импульсов возбуждающего света, иметь вид пунктирной кривой, под которой, также пунктиром, будет вырисовываться прямая линия, отвечающая отсутствию проводимости (рис. 28, б). Для того чтобы определить уровень темновой проводимости σ (от которого, как от нуля, принято отсчитывать световую проводимость $\Delta\sigma$), мы выключаем возбуждающий свет и, получив фигуру, изображённую на рис. 25, в, устанавливаем на экране осциллографа масштаб темновой проводимости. Сравнивая фигуру на рис. 28, б с фигурой на рис. 28, в, мы определяем уровень нулевой световой (т. е. темновой) проводимости. Получив далее фигуру, подобную последней, но при включённом свете и остановленном диске мотора, мы имеем возможность аналогичным образом определить уровень стационарной световой проводимости.

В случае вентиляльных фотоэлементов задача определения асимптотических пределов более сложна. Здесь мы не будем останавливаться на этом вопросе.

§ 12. Релаксация фотопроводимости в полупроводниковых фотосопротивлениях

Описанная выше методика была применена Д. Б. Гуревич и нами к изучению ряда полупроводниковых фотосопротивлений^{23, 24}. Исследовались Se , Tl_2S , Bi_2S_3 , PbS' , CdS , MoS_2 , Cu_2O и $InSe$ при различных освещённостях, температурах и длинах волн воз-

буждающего света. Оказалось, что в ряде случаев релаксация фотопроводимости следует экспоненциальному закону, постоянная времени которого τ немедленно определяется методом спрямления.

Однако, значительно более часто, в особенности в процессах спадания, встречаются неэкспоненциальные процессы, заставляющие прибегать к методу парциальных времён. При этом обработка результатов с помощью понятия мгновенного времени релаксации Θ (см. § 5г) позволила вскрыть новые закономерности. Оказалось, что во всех случаях, когда зависимость стационарной фотопроводимости $\Delta\sigma_0$ от освещённости E нелинейна (что отвечает, как показывает опыт, условию $\Delta\sigma_0 \gg \sigma$, где σ — темновая проводимость)²⁵, спадание фотопроводимости отвечает линейному росту Θ со временем, т. е. происходит по закону Беккереля

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\sigma_0}{(1 + at)^\alpha}. \quad (30)$$

Рис. 29 показывает ход $\Theta(t)$ для образца фотосопротивления из Bi_2S_3 при различных температурах. Как видно, степень гиперболы (30) α возрастает с температурой. Аналогичный результат имеет место для CdS (рис. 30, а).

Зависимость степени α и величины a от освещённости представлены на рис. 30, б и в, показывающих, что α от освещённости не зависит,

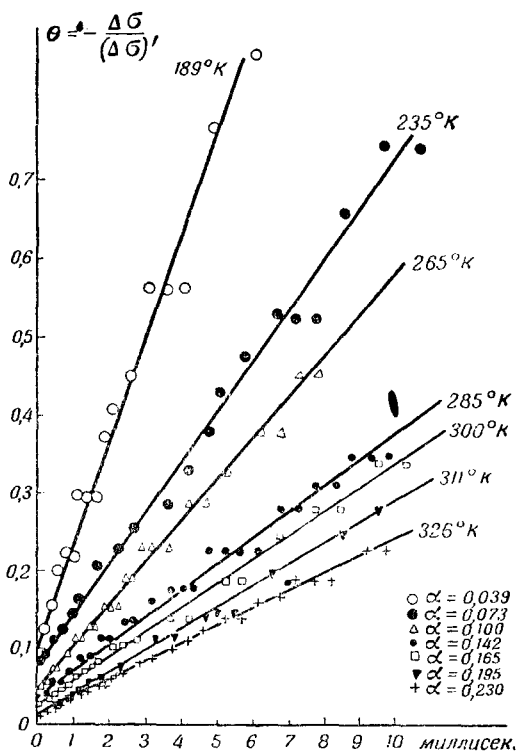


Рис. 29. Изменение наклона прямых $\Theta(t)$ от температуры для фотосопротивлений из BiS_3 .

$$\frac{\partial \alpha}{\partial E} = \text{const} \quad (\text{при } T = \text{const}), \quad (31)$$

в то время как α связано с E простой зависимостью

$$\alpha \sim \sqrt{E} \quad (T = \text{const}). \quad (32)$$

Эти зависимости являются типичными и для ряда других фотосопротивлений.

Очень важно отметить, что эти зависимости совершенно аналогичны тем, которые имели место для «беккерелевских» участков

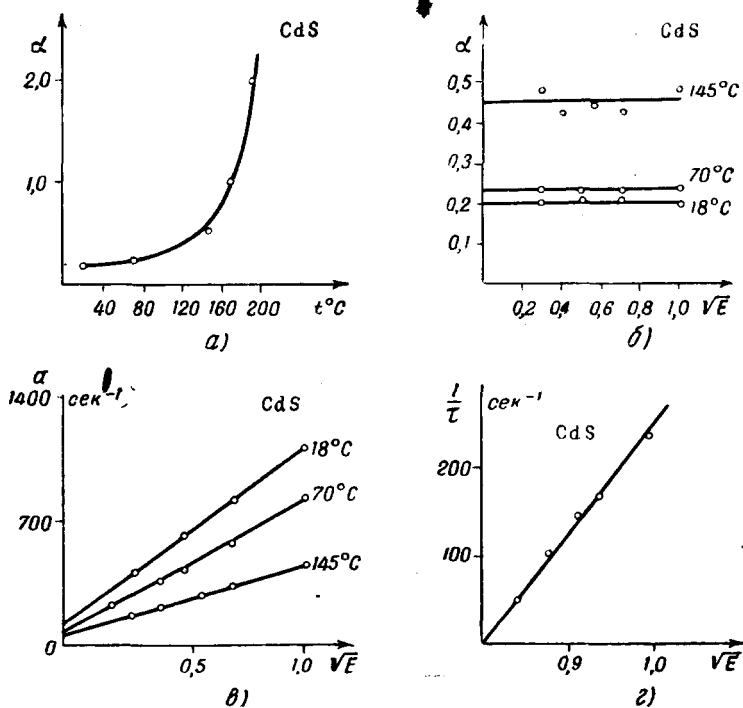


Рис. 30. Релаксационные закономерности в фотосопротивлениях из CdS. Зависимость степени гиперболическости α от температуры (а) и освещённости (б), зависимость величины α от освещённости (в) и зависимость $\frac{1}{\tau}$ от освещённости (г).

кривой затухания типичного кристаллофосфора ZnS·Cu (см. § 9, рис. 21).

Фотосопротивления, показывающие нелинейную зависимость стационарной фотопроводимости от освещённости, обнаруживают часто экспоненциальный закон нарастания фотопроводимости. Этот экспоненциальный закон имеет, повидимому, совершенно другую природу, чем экспоненциальный закон у линейных фотосопротивлений ($\Delta J_0 \sim E$), у которых экспонента разгорания имеет τ в ши-

роких пределах, не зависящее от E , в то время как τ первых экспонент зависит от освещённости E (в исследованных пределах) по закону

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k\sqrt{E}. \quad (33)$$

Величина $\frac{1}{\tau_0}$ большей частью равна 0. Кроме того, у линейных фотосопротивлений спадание фотопроводимости совершается также по экспоненциальному закону с тем же τ , не зависящим от E . В качестве примера на рис. 30, 2 показан ход $\frac{1}{\tau}$ в зависимости от $\sqrt{E}$ для CdS. Нами, совместно с Д. Б. Гуревич, были также исследованы зависимости всех указанных выше параметров релаксации фотопроводимости от температуры для ряда веществ. Подробности этих исследований могут быть найдены в специальных статьях ^{22, 23, 24, 25}.

Обобщая результаты, полученные при исследовании фотосопротивлений и сопоставляя их с результатами, полученными при исследовании люминесценции, можно обнаружить замечательный параллелизм в закономерностях фотопроводимости и люминесценции, позволяющий произвести классификацию светочувствительных полупроводников, вполне аналогичную классификации люминесцирующих объектов. Табл. I и II содержат сводку основных стационарных и кинетических закономерностей фотопроводников и люминофоров.

Примерами гиперболических фотосопротивлений могут служить Se, InSe, Tl_2S , Bi_2S_3 и CdS (при низких температурах). К экспоненциальным сопротивлениям относятся Cu_2O , а также CdS и Tl_2S при высоких температурах и MoS_2 .

Из сопоставления таблиц мы видим, что вещества, условно названные «гиперболическими фотосопротивлениями», могут быть сопоставлены с люминофорами, кинетика которых по принятым представлениям отвечает бимолекулярному механизму рекомбинации вырванных светом электронов с дырками. С другой стороны, «экспоненциальные фотосопротивления» могут быть сопоставлены с люминофорами мономолекулярного типа, хотя такое сопоставление носит несколько формальный характер ввиду того, что при мономолекулярной люминесценции электроны не отрываются от «центров», а при «псевдомономолекулярном» внутреннем фотоэффекте они по смыслу самого явления обобществляются. Псевдомономолекулярность фотоэффекта, повидимому, связана с резким различием в численности рекомбинирующих партнёров. Это подтверждается тем, что экспоненциальные фотосопротивления обладают, как показывает таблица I, относительно большей темновой проводимостью. Сюда же относится тот факт, что при очень малых освещённостях (т. е. при малой фотопроводимости $\Delta\sigma$) зависимость $\Delta\tau_0(E)$ становится линейной даже у гиперболических сопротивлений. При

Таблица I

Основные закономерности фотосопротивлений

Характеристика	Гиперболическое фотосопротивление	Экспоненциальное фотосопротивление
А. Стационарные зависимости	$\Delta \sigma_0 \sim \sqrt{E}$ $\sigma_0 < \Delta \sigma_0$	$\Delta \sigma_0 \sim E$ $\sigma_0 \gg \Delta \sigma_0$
В. Релаксационные зависимости:		
Спадание	$\Delta \sigma \sim \frac{\sqrt{E}}{(1 + at)^\alpha}$	$\Delta \sigma \sim E e^{-t/\tau}$
Зависимость от E при $T = \text{const}$	$a \sim \sqrt{E}; \alpha = \text{const}$	$\tau = \text{const}$
Зависимость от T при $E = \text{const}$	α возрастает с ростом T	$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \sim e^{-u/kT}$
Наращение:	$\Delta \sigma \sim \sqrt{E} (1 - e^{-t/\tau})$	$\Delta \sigma \sim E (1 - e^{-t/\tau})$
Зависимость от E при $T = \text{const}$	$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \sim \sqrt{E}$	$\tau = \text{const}$
Зависимость от T при $E = \text{const}$	τ убывает с ростом T	$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \sim e^{-u/kT}$
Общий вид релаксационной зависимости	$\Delta \sigma = \sqrt{E} f_2(t \sqrt{E})$	$\Delta \sigma = E \varphi_2(t)$

этих освещённостях следует ожидать вырождения гиперболических свойств в экспоненциальные. Ещё более убедительным примером такого вырождения может служить поведение CdS при повышении температуры. При комнатных температурах это — типичное гиперболическое фотосопротивление. При температурах, начиная приблизительно с 180°C темновая проводимость CdS начинает резко возрастать, причём это возрастание сопровождается вырождением гиперболических свойств в экспоненциальные: зависимость $\Delta \sigma_0$ от E становится линейной, законы нарастания и спада — экспоненциальными, с τ равными и не зависящими от E , и т. д. Совершенно аналогичное поведение обнаруживает и Ti_2S .

Сравнение табл. I и II показывает, что если сопоставлять фотопроводимость полупроводников со светосуммой люминофоров в отношении как стационарных,

Таблица II
Основные закономерности люминофоров

Характеристика	Фосфоресценция	Флуоресценция
А. Стационарная зависимость	$I \sim E$	$I \sim E$
В. Релаксационные зависимости:		
Затухание	$I \sim \frac{E}{(1 + at)^a}$	$I \sim E e^{-t/\tau}$
Зависимость от E при $T = \text{const}$	$a \sim \sqrt{E}; a = \text{const}$	$\tau = \text{const}$
Зависимость от T при $E = \text{const}$	a возрастает с ростом T	$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \sim e^{-u/kT}$
Разгорание:	$I \sim E (1 - e^{-t/\tau})$	$I \sim E (1 - e^{-t/\tau})$
Зависимость от E при $T = \text{const}$	$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \sim \sqrt{E}$	$\tau = \text{const}$
Зависимость от T при $E = \text{const}$	τ убывает с ростом T	$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \sim e^{-u/kT}$
Общий вид релаксационной зависимости для яркости	$I = E f_1(t \sqrt{E})$	$I = E \varphi_1(t)$
Общий вид релаксационной зависимости для светосуммы	$L = \sqrt{E} f_2(t \sqrt{E})$	$L = E \varphi_2(t)$

так и кинетических зависимостей, то получается полное тождество. Такое сопоставление свойств, установленных для разнородных объектов (с одной стороны — типичные фотоспротивления, с другой — типичные кристаллофосфоры) находит своё завершение в исследовании стационарных и релаксационных закономерностей фотопроводимости и фосфоресценции на одном и том же объекте. Как показали Д. Б. Гуревич и авторы²⁶, законы кинетики светосуммы фосфоресценции и фотопроводимости CdS при возбуждении в определённой спектральной области совпадают не только по форме, но и по входящим в эти законы постоянным.

Этот результат имеет общее значение для теории твёрдого тела, ибо он показывает, что, несмотря на бесчисленное разнообразие и запутанность свойств реальных кристаллических тел,

в последних могут быть вскрыты с помощью широко поставленных релаксационных исследований весьма единообразные закономерности. Хотя сами закономерности кинетики бимолекулярной фотопроводимости и фосфоресценции при нынешнем состоянии теории ещё не могут быть выведены а priori ввиду несомненной трудности этой задачи, тем не менее становится очевидным, что эти трудности являются общими, если не тождественными для обоих явлений. Кроме того, имеется возможность, при детальном количественном

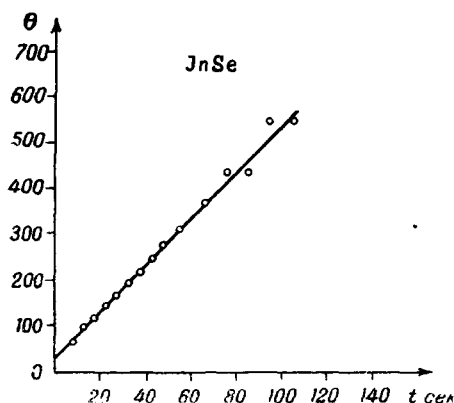


Рис. 31. Спадание фотопроводимости фотосопротивления из селенистого индия.

исследовании релаксации фотопроводимости и фосфоресценции на одном и том же объекте, установить соотношение между константами, характеризующими один процесс, и константами, характеризующими другой. В этом случае мы получим соотношения, в которых неизвестные общие черты обеих кинетик окажутся выпавшими. В особенности интересными были бы исследования, проводимые одновременно с изучением релаксации диэлектрической постоянной; величина последней,

как можно полагать, связана, между прочим, с количеством электронов, застрявших на локальных уровнях. (По поводу методики изучения кинетики диэлектрической постоянной см. ниже разделы В и Е.)

Следует указать, что использование понятия мгновенного времени релаксации, столь оправдывающее себя при изучении быстрых процессов на катодном осциллографе, оказывается не менее полезным при изучении медленных процессов релаксации, производимом с помощью, например, гальванометра и секундомера. Так, например, рис. 31 показывает ход спадания фотопроводимости фотосопротивления из селенистого индия, выраженный в координатах $\Theta(t)$. Как видно, закон Беккереля, выявляемый этим графиком, удовлетворительно выполняется в интервале времён от нескольких секунд до нескольких минут. Интересные результаты при работе описываемым методом были получены также П. В. Мейкляром при исследовании кинетики фотопроводимости галогидосеребряных солей в интервалах времён, характерных как для быстрых, так и для медленных процессов²⁷. Полученные им результаты позволяют надеяться, что исследование кинетики фотопроводимости этих объектов окажется весьма полезным для теории фотографических процессов.

§ 13. Релаксация фотоэффекта в вентильных фотоэлементах

Хотя вентильные фотоэлементы и представляют собой весьма удобные объекты для исследования релаксационных процессов, явления, наблюдаемые у них, интересны скорее с технической, нежели с физической стороны. Главной чертой, отличающей их от фотосопротивлений, является наличие у них электрической инерции, связанной с тем, что по своей структуре фотоэлемент с запорным слоем содержит электрические ёмкости, иногда весьма значительные. Приводимые обычно эквивалентные схемы фотоэлементов (см., например, рис. 32) учитывают существование

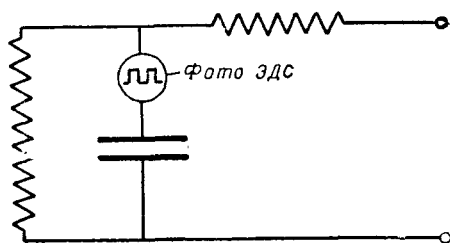


Рис. 32. Эквивалентная схема фотоэлемента.

ёмкости запорного слоя. Однако, как мы выяснили, подобные эквивалентные схемы недостаточны для описания фотоэлемента как электрического двухполюсника. Дело в том, что напряжение на электрической схеме (рис. 32), заряжаемой через сопротивление электрическим П-импульсом, должно изменяться по экспоненциальному закону. Опыт же, проводимый подобно описываемому в разделе В, показывает, что напряжение меняется по более сложному, неэкспоненциальному закону. Это может быть связано либо с тем, что ёмкость и сопротивление фотоэлемента не являются сосредоточенными, либо с тем, что эквивалентная схема на самом деле должна содержать не одну, а две ёмкости, разделённые сопротивлением. Следующие осложнения заключаются в том, что сопротивления в эквивалентной схеме фотоэлемента зависят как от величины тока, протекающего через фотоэлемент, так и от его направления. Это вытекает из того, что вид кривых релаксации существенно изменяется при изменении величины электрических П-импульсов и особенно их направления. Таким образом, релаксация фото-эдс, наводимой в фотоэлементах П-импульсами света, происходит в таких условиях, при которых релаксационный процесс чисто светового происхождения в чрезвычайно сильной степени маскируется сложным электрическим релаксационным процессом. Изменение любого фактора вызывает разнообразнейшие

изменения релаксационного процесса. В качестве примера можно указать на следующие влияния: 1) электрическая релаксация фотоэлемента существенно изменяется при освещении фотоэлемента постоянным светом; 2) световая релаксация фотоэлемента существенно изменяется при включении последовательно с фотоэлементом постоянного напряжения, причём это изменение само резко зависит от направления приложенного напряжения. Последнее обстоятельство достаточно поучительно: казалось бы, что релаксационные кривые, изображаемые катодным осциллографом, не могут зависеть от постоянного напряжения включаемого на вход осциллографа последовательно с источником изучаемой переменной фото-эдс, ибо осциллограф не регистрирует постоянных составляющих изучаемого напряжения вследствие того, что на входе осциллографа включён разделительный конденсатор. Этот конденсатор препятствует прохождению постоянного тока в цепи.

Однако, благодаря присутствию источника постоянного напряжения, на фотоэлемент в этой схеме накладывается постоянное поле, которое, как показывает опыт, изменяет вид кривых релаксации и, следовательно, сказывается на механизме фотоэлемента. Существенное заключается в том, что если теперь убрать источник дополнительного напряжения, то на фотоэлемент всё же оказывается наложенным постоянное поле, создаваемое конденсатором осциллографа, ибо этот конденсатор заряжен как раз до такой величины, которая компенсирует постоянную составляющую переменной фото-эдс, создаваемой фотоэлементом. Отсюда следует, что если мы попросту включаем фотоэлемент на вход катодного осциллографа, то мы получаем не чистую релаксацию фото-эдс фотоэлемента, а релаксацию фото-эдс фотоэлемента, на который наложено дополнительное поле. Для того чтобы избавиться от этого дополнительного поля и работать в простых условиях, надо включить источник дополнительного напряжения, подобрав его по величине и направлению так, чтобы как раз компенсировать поле на разделительном конденсаторе. Очевидно, что величина такого дополнительного напряжения должна быть различной при различной освещённости фотоэлемента, температуре, частоте П-импульсов света и пр.

Из вышесказанного легко понять, что изучение релаксационных фотоэлементов приводит к чрезвычайно разнообразным и трудно расширяваемым данным. Из наиболее типичных результатов следует отметить то, что релаксация фотоэффекта зависит обычно только от количества света, падающего на фотоэлемент, но не от его освещённости (иначе говоря, безразлично, сконцентрировать ли данный пучок света в одной точке или размазать его по поверхности фотоэлемента). Это ясно указывает на то, что основную роль в релаксации играет электрическая схема фотоэлемента. Другим типичным результатом является то, что при переходе

к малым интенсивностям возбуждения кривые релаксации становятся симметричными и превращаются в экспоненты. Из любопытных особенностей релаксации отметим то, что у серно-серебряного фотоэлемента при достаточной интенсивности возбуждения и определенных частотах П-импульсов кривая нарастания фото-эдс оказывается не монотонной, а достигает заметного максимума, опускаясь затем до значения, отвечающего стационарной эдс.

Таким образом, релаксация вентильных фотоэлементов представляет собой круг явлений, достаточно удаленный от явлений релаксации фотосопротивлений. Кривые спадания фото-эдс вентильных фотоэлементов не удовлетворяют закону Беккереля (30).

В. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

§ 14. Релаксационная поляризация

Как известно, эдс на конденсаторе, заряжаемом П-импульсами напряжения через сопротивление, возрастает и спадает по экспоненциальному закону. Это справедливо, однако, лишь в предположении, что поляризуемость диэлектрика, из которого сделан конденсатор, является постоянной величиной, не зависящей ни от времени, ни от напряжения. Если одно из этих условий не выполняется, то эдс на конденсаторе может, вообще говоря, возрасти и спадать по законам, отличным от экспоненциального. Как показали Г. И. Сканы и А. И. Демешина²⁸, конденсаторы, сделанные из рутила TiO_2 с малыми добавками металлов второй группы таблицы Менделеева, обладают наряду с повышенной диэлектрической проницаемостью своеобразными диэлектрическими потерями на звуковых и сверхзвуковых частотах, зависящими от температуры. Это связано, как показано в цитированной работе, с существованием процессов «релаксационной поляризации», обусловленной перемещением ионов в разрыхленной решетке диэлектрика. Такие перемещения ионов сопровождаются диссипацией энергии и, способствуя увеличению поляризуемости вещества, оказываются достаточно медленными. Нами, совместно с Г. И. Сканы и К. И. Лебедевой, было предпринято исследование процессов зарядки и разрядки конденсаторов, изготовленных из указанных диэлектриков, с помощью методики, основанной на изложенных выше принципах²⁹. Схема применявшейся нами установки изображена на рис. 33. Импульсы, вырабатываемые в одном из каналов генератора прямоугольных импульсов, заряжают конденсатор из исследуемого диэлектрика C_x через омическое сопротивление R_0 . Для осуществления функциональной развёртки синхронные импульсы второго канала пропускаются через «тауметр». В первых же опытах обнаружилось, что все конденсаторы из рутила с малыми добавками металлов второй группы заряжаются и разряжаются по кривым

которые не удаётся спрямить на экране осциллографа, пользуясь обычным «тауметром», представляющим собою ёмкость, заряженную через омическое сопротивление, и позволяющим осуществить экспоненциальную развёртку во времени. Хотя метод парциальных

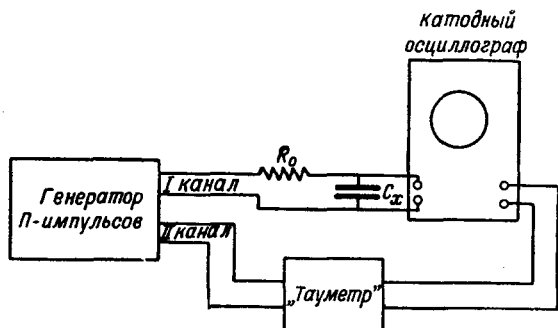


Рис. 33. Схема установки для изучения диэлектрической поляризации.

времен позволяет в этом случае получить эмпирические кривые полностью, более целесообразным оказалось построить (исходя

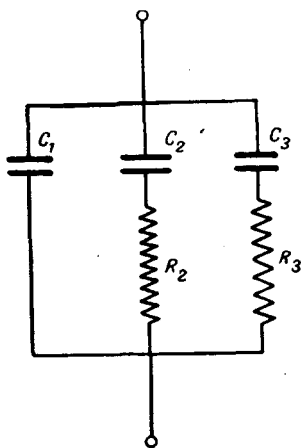


Рис. 34.

из некоторых представлений о механизме процессов, происходящих в диэлектрике) эквивалентную схему последнего и, воспроизведя эту схему и варьируя её параметры, добиваться спрямления кривых на экране. В работе Г. И. Скани и А. И. Демешинной было установлено, что в ряде случаев кривая диэлектрических потерь имеет два максимума, что позволило предположить существование двух релаксационных процессов различной длительности. Исходя из этого, можно было попытаться приписать диэлектрику эквивалентную схему, изображённую на рис. 34 и состоящую из ёмкости C_1 , характеризующей «упругую» поляризуемость диэлектрика и ёмкостей C_2 и C_3 , соединённых последовательно с сопротивлениями R_2 и R_3 и описывающих релаксационные части поляризации. Действительно, оказалось, что в то время как простой «экспоненциальный тауметр» не позволял произвести спрямление кривых зарядки исследуемых конденсаторов, «тауметр», в котором через омическое сопротивление R заряжался контур, собранный по схеме

рис. 34, позволял, при соответствующем подборе параметров R , C_1 , C_2 , C_3 , R_2 , R_3 получить удовлетворительное спрямление. (Заметим, что при одном релаксационном контуре R_2C_2 или R_3C_3 получить спрямление не удавалось.) Несмотря на то, что подбор такого количества параметров является довольно громоздким и, быть может, не всегда достаточно однозначным, применение сложного «тауметра» оправдывается удобством изучения влияния различных физических факторов на параметры эквивалентной схемы, расчёт которых из других данных был бы весьма громоздким. Так, например, температурные исследования указанных ди-электриков показали, что при понижении температуры роль релаксационных процессов уменьшается. Это обстоятельство сразу явствует из появляющейся возможности спрямления уже с помощью простого «тауметра». Весьма интересно отметить, что эквивалентная схема с параметрами, подобранными так, чтобы имело место спрямление, будучи исследована методом обычного гармонического анализа, даёт те же частотные характеристики и характеристики потерь, что и исследуемое вещество.

Г. ГАЗОВЫЙ РАЗРЯД

§ 15. Свечение неона

Как известно, время установления и затухания свечения в газовом разряде может оказаться в некоторых случаях достаточно продолжительным, чтобы быть исследованным излагаемым осциллографическим методом. Инерция свечения может быть обусловлена, во-первых, процессами, относящимися к механизму самого разряда (рекомбинация ионов, процессы в плазме и т. д.), и, во-вторых, длительностью пребывания атомов и ионов в возбуждённом состоянии. Эта длительность может быть достаточно велика, если возбуждённые атомы и ионы имеют метастабильные уровни или если соответствующие электронные переходы являются запрещёнными.

Принцип методики исследования релаксации свечения газового разряда остаётся тем же, что и во всех рассмотренных выше случаях. Возбуждение газового разряда осуществляется прямоугольными электрическими импульсами, подаваемыми на электроды разрядной трубки; наблюдаемое свечение воспринимается фотоэлектрическим устройством, соединённым с катодным осциллографом, линейная развёртка которого заменена экспоненциальной. Разумеется, время установления самого разряда при этом должно быть значительно меньше времени, в течение которого развивается и затухает свечение. Если же запаздывание свечения является в значительной мере тривиальным следствием запаздывания разряда,

то последнее может явиться предметом специального исследования, которое, в свою очередь, может быть проведено излагаемым методом. Для иллюстрации применимости метода к исследованию свечения газового разряда можно привести некоторые результаты, полученные нами при изучении свечения разряда в неоне. Разряд в технической неоновой лампе вызывался П-образным напряжением, получаемым с помощью генератора прямоугольных импульсов или устройства, состоящего из вращающегося диска, прерывавшего свет лампы накаливания, фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-13) и усилителя мощности, служившего одновременно и для разделения каналов, по которым питались лампа и экспоненциальная развёртка. Схема установки изображена на рис. 35. Свечение разряда

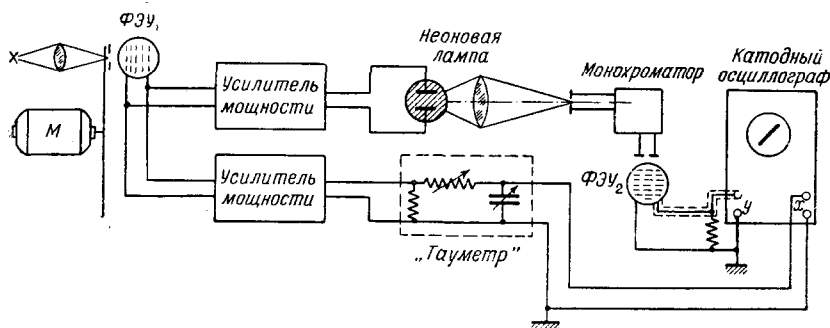


Рис. 35. Схема установки для изучения свечения неона.

пропускалось через монохроматор, позволявший выделять отдельные спектральные линии, и воспринималось фотоэлектронным умножителем $\Phi Э У_2$, соединённым с вертикальными пластинами осциллографа. По второму каналу П-импульсы подавались через контур RC («тауметр») на горизонтальную развёртку осциллографа. Чувствительность установки позволяла определять времена разгорания и затухания отдельных спектральных линий разряда. Эти времена оказались различными для различных линий, имея величину порядка 10^{-4} сек. Большая часть спектральных линий разгорается и затухает по экспоненциальным законам, и соответствующие кривые спрямляются на экране осциллографа. Добившись спрямления кривой, соответствующей какой-либо спектральной линии, и вращая затем барабан монохроматора, можно видеть, как при прохождении отдельных спектральных линий через выходную щель монохроматора прямая либо превращается в петлю, либо остаётся прямой. Этим способом можно чрезвычайно просто и быстро отделить линии с общим значением τ , т. е. линии,

соответствующие переходам от одного и того же электронного уровня.

В разгорании и затухании некоторых спектральных линий неона наблюдаются любопытные «аномалии», из которых можно указать следующие:

1. «Темновая пауза» в разгорании. Свечение некоторых линий начинает разгораться не сразу после подачи напряжения на трубку, а спустя некоторый темновой промежуток, сравнимый по длительности с τ (рис. 36, а). Это не может быть

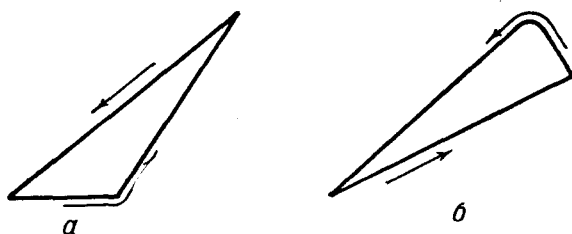


Рис. 36. Разгорание и затухание свечения неоновой лампы (в экспоненциальной развёртке):
а — «темновая пауза» при разгорании, б — «вспышка» при затухании.

связано с запаздыванием возникновения разряда, так как большая часть спектральных линий начинает разгораться непосредственно после подачи напряжения.

2. «Вспышка» в затухании. После выключения лампы свечение некоторых линий не начинает затухать монотонно, подобно свечению большинства других спектральных линий, а, напротив, вначале разгорается и лишь затем затухает (рис. 36, б). Интенсивность «вспышки» может достигать 20—30% от интенсивности свечения данной линии в разряде.

Д. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЛОИДАХ

§ 15. Методика

Излагаемый метод изучения релаксационных процессов может быть также с успехом применён при исследовании электрооптических явлений в коллоидных системах, где развитие процессов происходит в большинстве случаев за времена, укладывающиеся в интервал времён, характеризующий быстрые процессы (10^{-1} — 10^{-5} сек.). Оптические явления, наблюдаемые при наложении на коллоидную систему электрического поля, неоднократно служили предметом исследования^{*}). Они привлекали внимание, с одной сто-

^{*}) См., например, Э. В. Шпольский⁸⁰ (там же библиография вопроса).

роны, своей выраженностью по сравнению с электрооптическими явлениями в молекулярных жидкостях и газах, и, с другой стороны, заметной инерционностью, характеризваемой временами релаксации, лежащими в интервале, сравнительно доступном наблюдению. Изучение этих времён релаксации обещает дать сведения о микроскопической кинетике коллоидных систем и её зависимости от вязкости среды и размера, формы и электрических свойств частиц.

Электрооптические явления в коллоидных системах связаны в первую очередь с ориентацией анизотропных коллоидных частиц (поляризационные явления: электрическое двойное лучепреломление и электрический дихроизм) и с вынужденной миграцией частиц, несущих заряд (электрофорез). Несовершенство применявшихся методов исследования зачастую не позволяло провести достаточно полный анализ наблюдаемых явлений и нередко приводило к ряду совершенно ошибочных заключений, тем более, что анализ сильно осложняется³¹ многообразием электрооптических явлений в коллоидных растворах.

Основным недостатком применявшихся методик, в том числе и осциллографических, было то, что они основывались на использовании переменного синусоидального поля. Как мы неоднократно указывали, этот вид возбуждения приводит в сколько-нибудь сложных случаях к результатам, практически не поддающимся не только количественной, но нередко даже и качественной расшифровке.

Гораздо целесообразнее воспользоваться и в этом случае прямоугольными импульсами напряжения, прикладываемыми к электродам, помещённым в исследуемый коллоидный раствор. Внезапное наложение электрического поля на коллоидную систему и столь же внезапное снятие его позволяют проследить по развитию оптических явлений за ходом вынужденной ориентации частиц при наложении поля постоянной величины и за ходом их дезориентации при выключении поля. Эти данные, с одной стороны, позволяют делать заключения о силах, действующих на частицы и определяемых, в конечном счёте, строением самих частиц (анизотропией их поляризуемости, жёстким дипольным моментом и анизотропией формы). С другой стороны, изучая релаксацию явлений при снятии поля, мы можем делать заключения о вращательной диффузии, определяемой вязкостью среды и размерами частиц. Поскольку оптические явления, связанные с ориентацией частиц в поле, определяются анизотропией их оптических свойств, исследование этих явлений позволяет подойти к изучению оптических свойств отдельных коллоидных частиц.

Для получения прямоугольных электрических импульсов может быть использована в принципе та же схема, которая применялась для получения импульсов, питающих экспоненциальные развёртки в схемах установок для исследования люминесценции и фото-

эффекта. Световые импульсы, получаемые с помощью вращающегося диска с вырезами, превращаются в электрические посредством фотоэлектрического устройства (например, фотоэлектронного умножителя), соединённого с усилителем мощности. Усиленные импульсы подаются через разделительный конденсатор большой ёмкости, обеспечивающий отсутствие постоянной составляющей напряжения,

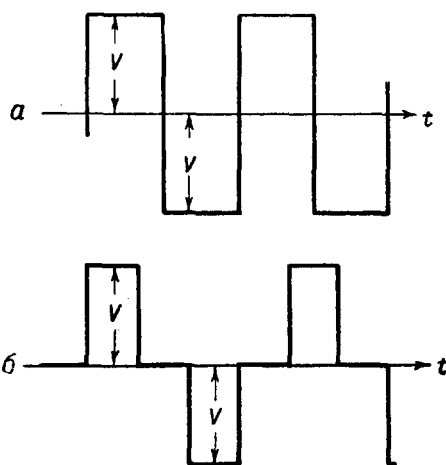


Рис. 37. Форма импульсов для изучения электрооптических явлений: *a* — импульсы 1-го рода, *б* — импульсы 2-го рода.

сы подаются через разделительный конденсатор большой ёмкости, обеспечивающий отсутствие постоянной составляющей напряжения,

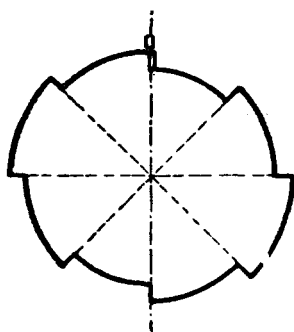


Рис. 38. Диск для получения импульсов 2-го рода.

на ячейку Керра (постоянная составляющая вызывает быструю коагуляцию коллоидов и должна быть устранена). При исследовании электрооптических явлений целесообразно применять импульсы двух родов: П-импульсы 1-го рода (рис. 37, *a*), у которых постоянное напряжение мгновенно меняет знак на обратный, и П-импульсы 2-го рода (рис. 37, *б*), у которых противоположные по знаку импульсы напряжения разделены нулевым промежутком, равным по длительности продолжительности П-импульса. В течение этого промежутка времени поле на ячейке отсутствует. Для получения П-импульсов 2-го рода можно воспользоваться диском со специально устроенными вырезами (рис. 38). Вырезы диска закрывают и открывают поочередно две щели, освещаемые двумя независимыми лампами накаливания. Установка равенства амплитуд положительных и отрицательных импульсов может осуществляться изменением накала лампы и потенциала, подаваемого на сетку усилителя мощности (работающего в нелинейном режиме*).

*) П-импульсы 1-го рода могут быть получены значительно лучшего качества, если воспользоваться генератором прямоугольного напряжения, построенным по схеме мультивибратора. В этом случае получается гораздо более крутой фронт и, кроме того, увеличение длительности П-импульса мало сказывается на крутизне фронта.

П-импульсы 1-го рода являются наиболее разумным средством воздействия на ту часть явления ориентации, которая определяется наличием у частицы жёсткого дипольного момента. По отношению к той части явления ориентации, которая зависит лишь от величины, но не от направления поля (например, ориентация вследствие анизотропии электрической поляризуемости или вследствие электрофореза), П-импульсы 1-го рода являются как бы постоянным напряжением. П-импульсы 2-го рода, содержащие участки полного отсутствия напряжения, предоставляют частицам возможность релаксации в отсутствие каких-либо внешних воздействий.

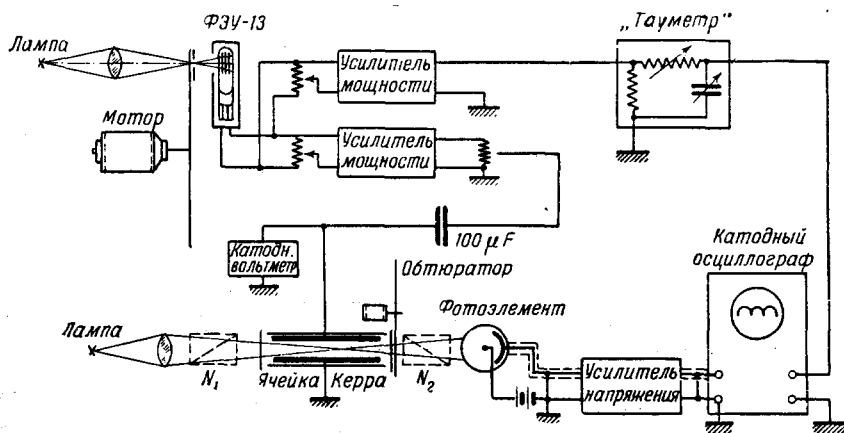


Рис. 39. Схема установки для изучения временного хода электрооптических явлений.

Схема установки, построенной нами для изучения временного хода электрооптических явлений, изображена на рис. 39. Основными элементами её являются: оптическая схема с ячейкой Керра, источник П-импульсов, построенный по указанной выше схеме, «тауметр», фотозлемент, усилитель и катодный осциллограф. Подробности относительно устройства установки могут быть найдены в оригинальной статье³².

§ 16. Электрооптические явления в гидрофобных коллоидах

Рациональность применения прямоугольных импульсов для электрооптических исследований обнаружилась в первых же исследованиях коллоидных растворов (бентонита, бензопурпурина, графита, некоторых «жидких кристаллов» и др.). Анализ осцил-

лографических кривых, получающихся при изменениях в оптической части установки, позволил с несомненностью установить, что, вопреки утверждениям прежних исследователей, модуляция света при наложении переменного поля на ячейку Керра, наполненную коллоидным раствором, обусловлена не электрическим двойным лучепреломлением, а электрическим дихроизмом. Анализ формы кривых модуляции (рис. 40) позволил сделать определённые заклю-

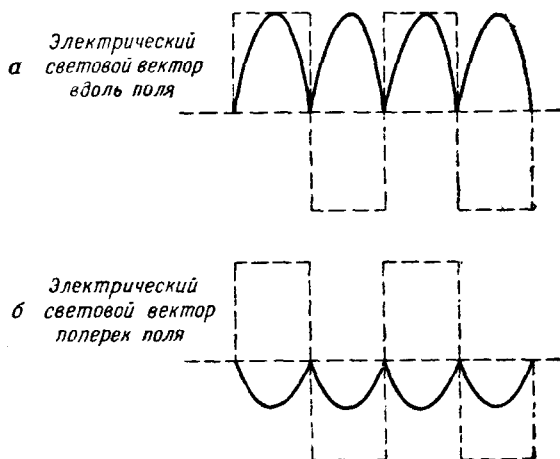


Рис. 40. Кривые модуляции света ячейкой Керра, наполненной коллоидным раствором.

чения о характере ориентации частиц в поле³². Время достижения максимумов и минимумов, наблюдаемых на кривых модуляции и соответствующих моменту достижения наиболее совершенной ориентации (отличающейся от равновесной!), может быть определено путём подбора параметра экспоненциальной развёртки, при котором максимум оказывается посредине кривой на экране осциллографа (см. выше, глава 1, § 3 в).

Применение П-импульсов 2-го рода позволяет, как указывалось, исследовать релаксацию наведённой анизотропии. Этот процесс оказывается довольно медленным (несколько секунд) и, поскольку исследование приходится вести в режиме сильного сегментирования, доступными измерению оказываются лишь начальные части релаксационных кривых. Начальный ход кривых может быть аппроксимирован экспонентой с τ порядка 10^{-1} — 10^{-2} сек.

Наложение П-импульсов на ячейку Керра позволило обнаружить новый электрооптический эффект, заключающийся в монотонном нарастании и спаде скалярной прозрачности среды вблизи

электродов ячейки. Это явление можно объяснить электрофоретической миграцией частиц в приэлектродной области. Исследование модуляции светового потока методом экспоненциальной развёртки показало, что она протекает по закону, близким к экспоненциальным, с τ порядка $10^{-2} - 10^{-3}$ сек.

Е. ДРУГИЕ ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Приведёнными примерами отнюдь не ограничиваются области возможного применения метода. Он применим, в сущности, к любым периодически воспроизводимым релаксационным процессам, протекающим в указанном интервале времён, так как современная экспериментальная техника позволяет свести практически любые явления к электрическим. Не рассчитывая охватить все возможные области применения и не входя в детали отдельных, возможных или уже произведённых, экспериментов, укажем на некоторые из них.

§ 17. Поверхностная ионизация атомов и молекул

При изучении поверхностной ионизации металлов применяются установки, в которых раскалённая поверхность исследуемого металла подвергается бомбардировке молекулярным пучком. Вырываемые с поверхности ионы ускоряются полем и воспринимаются в виде ионного потока. Инерционность процессов приводит к запаздыванию ионного тока по отношению к молекулярному пучку. Исследование кривых нарастания и спадания ионного тока позволяет определять «время жизни» атомов, адсорбированных на поверхности, и теплоту адсорбции. Прерывание молекулярного пучка в этих опытах обычно осуществляется либо вращающимся диском, либо колеблющейся заслонкой. Кривые изменения ионного тока регистрируются катодным осциллографом³³. Поскольку эти кривые являются экспоненциальными с τ , лежащим в интервале, доступном методу, естественно применить для исследования процессов метод экспоненциальной развёртки, синхронизировав последнюю с устройством, прерывающим молекулярный пучок.

§ 18. Измерения ёмкости

Заряжая П-импульсами напряжения исследуемый конденсатор C_x через известное сопротивление R_0 , можно весьма просто и быстро определять величину ёмкости C_x . Схема такого измерения совпадает со схемой, описанной в § 9. Опыт показывает, что если источник П-импульсов даёт импульсы с достаточно крутым фронтом (например, $2 - 5 \cdot 10^{-7}$ сек.), то возможно измерять ёмкости в несколько сантиметров, например межэлектродные ёмкости в радио-

лампах. Такой «капацитометр» может быть осуществлён в виде несложной приставки к катодному осциллографу, состоящей из мультивибратора, генерирующего П-импульсы заданной частоты, и RC -контура.

§ 19. Релаксация активно-диэлектрического эффекта

Известно, что многие кристаллофосфоры изменяют под действием света свою диэлектрическую постоянную (активно-диэлектрический эффект). Процесс установления такой, вызванной светом, добавки диэлектрической постоянной представляет значительный интерес для теории фосфоресценции.

Измерение релаксации диэлектрической постоянной может быть произведено с помощью схемы, изображённой на рис. 41. Последовательно с изучаемым образцом C_x , заключённым в прозрачный конденсатор, включён нагрузочный конденсатор существенно большей ёмкости C_0 , присоединённый к верти-

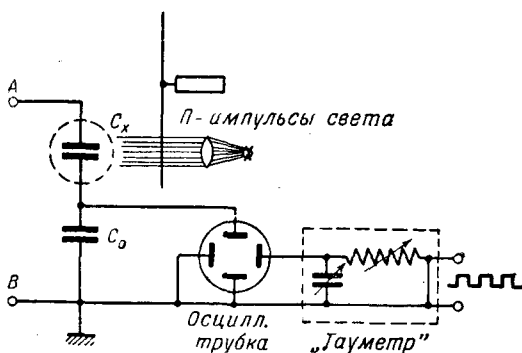
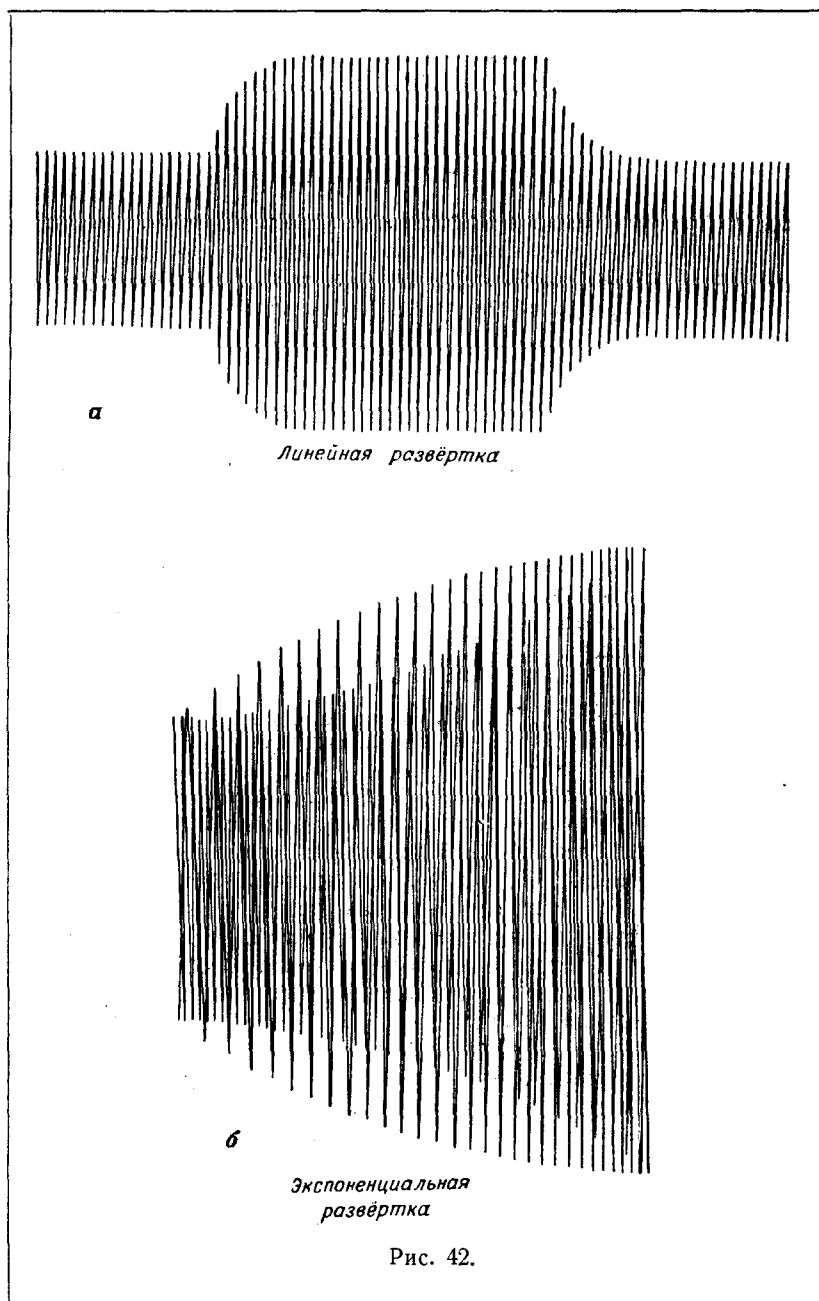


Рис. 41. Схема установки для измерения релаксации диэлектрической постоянной.

кальным пластинам осциллографа. К точкам AB присоединяется источник высокой частоты достаточно большого напряжения. Это напряжение распределяется между ёмкостями C_x и C_0 пропорционально их обратным величинам. При изменении величины ёмкости C_x , которое происходит под действием П-импульса света, амплитуда высокочастотных колебаний на нагрузочной ёмкости C_0 также изменится. Процесс изменения этой амплитуды и будет отражать искомую релаксацию диэлектрической постоянной. Подавая на горизонтальные (развёртывающие) пластины экспоненциальную развёртку, синхронизированную с импульсами света, мы можем опять воспользоваться нашим методом. Здесь мы будем видеть на экране осциллографа уже не линию (петлю), а сплошную светлую полосу, в виде которой изобразятся высокочастотные колебания. Однако огибающая этой полосы будет гораздо более яркой (в этих точках луч останавливается), и мы можем изучать форму огибающей точно так же, как форму всякой другой релаксационной кривой. Существенно, конечно, лишь то, что время релаксации должно быть гораздо больше, чем период высокочастотных колебаний. Вид описанной картины представлен на рис. 42.



§ 20. Установление стационарной электропроводности

Такие процессы, как установление электрического тока в жидкостях при наличии поляризующихся электродов или установление тока в униполярных проводящих системах (полупроводниковые выпрямители), могут послужить интересным предметом исследования. Методика в этом случае очевидна, и мы на ней останавливаться не будем.

§ 21. Механическая релаксация

Повидимому, представляло бы интерес применить метод к исследованию явлений механической релаксации, например к установлению и рассасыванию напряжений. В качестве объекта целесообразно было бы выбрать прозрачные полимеры и регистрировать явления оптическим способом (по двойному лучепреломлению). Наиболее трудным пунктом методики, повидимому, является создание П-импульсов внешней силы, создающей напряжения.

§ 22. Электрофизиологические явления

Как известно, целый ряд электрофизиологических процессов может регистрироваться с помощью катодного осциллографа и обладает инертностью, лежащей в интервале, доступном нашему методу. Возможно, что точное исследование характера электрических релаксационных процессов в живых объектах дало бы в руки биолога ценные сведения об их структуре и свойствах.

§ 23. Возможные пути расширения метода

Очевидно, что предел временного интервала применимости излагаемого метода связан не столько с принципиальными, сколько с техническими сложностями, во всяком случае в том, что касается коротких времён. Из всего вышеизложенного следует, что мы сталкиваемся здесь с тремя проблемами: 1) получение П-импульса с достаточно крутым фронтом, 2) уменьшение инерционности приёмного устройства, 3) увеличение частотной полосы, пропускаемой катодным осциллографом.

Получение электрического П-импульса с фронтом, имеющим крутизну порядка 10^{-8} сек. и даже менее, принадлежит к задачам, хотя и не простым, но успешно решаемым радиотехникой. П-импульсы с крутизной порядка 10^{-7} сек., вообще, могут быть получены без труда с помощью простого мультипликатора. Применение последнего позволило нам продвинуть исследования тех явлений, которые вызываются электрическим возбуждением (ре-

лаккация диэлектриков, катодолюминесценция), до вре́мен порядка 10^{-6} сек. Труднее обстоит дело с получением коротких П-импульсов света. Механическая обтюрация позволяет без особого труда получать крутизну фронта в 10^{-5} сек. и с весьма большим трудом и потерей интенсивности в 10^{-6} сек., чем и определяется нынешняя граница нашего метода для этих явлений. Некоторые возможности сулит применение методов растровой оптики, хотя наибольшие надежды можно, повидимому, возлагать на использование газового свечения под действием весьма коротких и мощных электрических импульсов. Последний способ должен быть чрезвычайно выгодным по целому ряду причин (полное использование световой энергии, отсутствие щелей и т. д.).

Уменьшение инерционности приёмного устройства (для неэлектрических явлений) и катодного осциллографа является при ближайшем рассмотрении проблемой, связанной с чувствительностью или с интенсивностью явления. Используемые для регистрации оптических явлений фотоэлектронные умножители сами по себе инерционны лишь в области около 10^{-8} сек. (время пробега электронов в умножителе). Всё остальное является следствием схемы включения. При достаточном понижении чувствительности (малое нагрузочное сопротивление) инерция фотоэлектронного умножителя может быть снижена до значений, недалёких от указанной величины. Последним звеном, в котором происходят временные искажения, является усилитель катодного осциллографа. Но если использовать трубку Брауна непосредственно, то и в этом случае инерция снижается практически до величин порядка 10^{-8} сек., разумеется при потере чувствительности. Применение очень широкополосных усилителей позволяет найти компромисс между чувствительностью и безинерционностью.

Из всего сказанного мы видим, что, применяя широкополосные усилители или добиваясь большой интенсивности изучаемых процессов, можно вполне рассчитывать на расширение интервала применимости нашего метода до 10^{-7} сек. или даже менее. Для явлений фотолюминесценции, как уже сказано, особенно выгодным было бы применение импульсных источников света.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ЖЭТФ 19, 421 (1949).
2. В. В. Антонов-Романовский и Е. С. Крылова, ЖЭТФ 19, 63 (1949).
3. E. Wiedeman, Ann. der Phys. 34, 455 (1888).
4. R. Delorme et F. Perrin, J. de phys. et le Rad. 10, 177 (1929).
5. С. И. Вавилов, ДАН СССР 27, 112 (1940).
6. R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. 99, 362 (1921).
7. S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, Zeits. f. Physik. 35, 920 (1926).
8. W. de-Groot, Physica, 6, 275, 393 (1939). Trans. Far. Soc. 35, 85 (1939).

9. I. Randall a. H. Wilkins, Proc. Roy. Soc. **184**, 347 (1945).
 10. M. Lord a. A. Rees, Proc. Phys. Soc. **58**, 280 (1946).
 11. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН СССР **53**, 389 (1947).
 12. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, Изв. АН СССР (сер. физич.) **13**, 211 (1949).
 13. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН **59**, 235 (1948).
 14. В. А. Архангельская, А. М. Бонч-Бруевич, Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН СССР **64**, 187 (1949).
 15. Д. Б. Гуревич, Н. А. Толстой, П. П. Феофилов. (В печати.)
 16. В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН **1**, вып. 2 (1937).
 17. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН СССР **68**, 285 (1949).
 18. А. В. Москвин, Като�олуминесценция, т. I и т. II, Гостехиздат, 1949.
 19. В. В. Балаков, ЖТФ **5**, 109 (1935).
 20. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ДАН СССР **53**, 1629 (1947).
 21. В. Е. Лашкарев и Г. А. Федорус **64**, 195 (1949).
 22. Д. Б. Гуревич, Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ДАН СССР **66**, 365 (1949).
 23. Д. Б. Гуревич, Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, ЖЭТФ, (В печати.)
 24. Д. Б. Гуревич, ДАН СССР, **69**, 781 (1949).
 25. Д. Б. Гуревич и Н. А. Толстой, ДАН СССР. (В печати.)
 26. Д. Б. Гуревич, Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН СССР **71**, 29 (1950).
 27. П. В. Мейкляр, ЖЭТФ. (В печати.)
 28. Г. И. Сканави и А. И. Демешина, ЖЭТФ **19**, 3 (1949).
 29. Г. И. Сканави, Н. А. Толстой, П. П. Феофилов и К. И. Лебедева, ЖЭТФ **19**, 1121 (1949).
 30. Э. В. Шпольский, УФН **27**, 96 (1945).
 31. W. Heiler, Rev. Mod. Phys. **14**, 390 (1942).
 32. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, ДАН СССР **66**, 617 (1949).
 33. С. В. Стародубцев, ЖЭТФ **19**, 215 (1949).
-